

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté des Sciences de l'Ingénieur

## Mémoire de Master

Présenté par :

**KETFI Sid-Ali**

**KHENNOUCHE Khadîdja**

En vue de l'obtention du diplôme de **MASTER** en :

**Filière : Génie des Procédés**

**Option : Génie des Polymères**

## Thème

**Elaboration et caractérisation de polyacrylamide et de  
polyacrylamide partiellement hydrolysé dans les boues de  
forage**

### Devant le jury composé de :

M. AKSAS Hamouche	M.C.A	UMBB	Président
M. KOUINI Benalia	M.C.A	UMBB	Promoteur
M <sup>me</sup> OUSLIMANI Nacera	M.C.A	UMBB	Examinatrice
M. SAIDI Rachid	Mudding Engineer	SH/AVA	Examineur
M <sup>me</sup> MALLEK Kahina	Reservoir Engineer	SH/CRD	Co-Promotrice

Année Universitaire : 2017/2018

## **Sommaire**

**Résumé.**

**Dédicaces.**

**Remerciements.**

**Liste des figures.**

**Liste des tableaux**

**Nomenclature.**

## **Partie Bibliographique**

### **INTRODUCTION GENARALE**

#### **Présentation de l'entreprise CRD**

1. Direction gisement.....	I
2.1. Divisions direction gisement.....	I
2.1.1 Laboratoire caractérisation et modélisation.....	I
2.1.3 Laboratoire raffinage.....	II
2.1.3 .1Unité caractérisation de brut et de condensât.....	II

#### **Chapitre I: Forages et Boues.**

I-1 Définition de forage pétrolier .....	1
I-2 Historique du forage.....	2
I-3 LES DIFFERENTS TYPES DE FORAGE.....	2
I-3-1 LE FORAGE VERTICAL.....	2
I-3-2 LE FORAGE DIRECTIONNEL.....	4
I-3-2-1 Déviation du forage incontrôlée.....	6
I-3-2-2 Déviation du forage contrôlée.....	7
I-3-3 LES FORAGES A CIRCULATION INVERSE.....	8
I-3-4 LE FORAGE SONIQUE A ANGLE OBLIQUE .....	8
I-4 Généralités Sur les fluides de forage.....	9
I-5 Définition d'un fluide de forage.....	10
I-6 Les fonctions du fluide de forage.....	10
I-7 Circulation du fluide de forage.....	11
I-8 Rappels sur la composition des boues de forage.....	12
I-8-1 Boue à base d'eau et d'argile.....	13

I-8-2 Boues à base d'eau et de polymère.....	13
I-8-3 Boues à base d'huile.....	13

## **Chapitre II: POLYMERES.**

II- INTRODUCTION.....	14
II-1 Définition.....	15
II-2 Classification des polymères.....	15
II-2-1 Selon leur origine.....	15
II-2-1-1 Les polymères naturels.....	15
II-2-1-2 Les polymères artificiels.....	15
II-2-1-3 Les polymères synthétiques.....	15
II-2-2 Selon leur domaine d'application.....	15
II-2-3 Selon leur structure (dimensionnalité).....	15
II-3 Généralités sur les polymères hydrosolubles.....	17
II-3-1 Définitions et Généralités.....	17
II-3-2 L'hydrosolubilité.....	18
II-3-2-1 Sa composition chimique.....	19
II-3-2-2 Sa structure moléculaire.....	19
II-3-2-3 La température.....	20
II-3-2-4 Les cosolutés.....	20
II-3-2-5 Le pH.....	20
II-3-3 Principaux polymères hydrosolubles synthétiques.....	20
II-4 Les polymères dans le fluide de forage.....	21
II-4-1 La gomme de xanthane(xanthane).....	21
II-4-2 La carboxymethylcellulose (CMC) etPAC.....	21
II-4-3 Le polyacrylamide partiellement hydrolysé PHPA.....	22
II-4-5 Les silicates de sodium.....	22
II-4-6 Les Glycols.....	22
II-5 Propriétés et applications.....	23
II-6 Rhéologie.....	23
II-6-1 Historique.....	23
II-6-2 Définition de la rhéologie.....	23
II-6-3 Détermination de la viscosité.....	23
II-6-3-1 La viscosité apparente.....	23

II-6-3-2 La viscosité plastique.....	24
II-6-3-3 Yield point.....	24

## **Partie pratique**

### **Chapitre III : Matériels et Méthodes.**

III-1 Polymère A.....	25
III -2 Polymère B (PHPA).....	26
III-3 Formulation.....	27
III-4 Equipements et Testes. ....	28
III-4-1 viscosimètre modèle 900.....	28
III-4-1-1Spécifications.....	28
III-4-2 Spectroscopie infrarouge (IR).....	29
III-4-2-1 Préparation de l'échantillon.....	29
III-4-3 Teste de solubilité.....	30
III-4-4 Microscope Electronique à Balayage(MEB).....	30
III-4-4-1 Microanalyse (EDX).....	31
III-4-5 Vieillissement des polymères.....	31
III-4-6 pH. ....	32

### **Chapitre IV: Discussion et Résultats.**

IV-1 : Etude le comportement rhéologique de polyacrylamide PAM .....	38
IV-2 : Etude le comportement rhéologique de polyacrylamide PHPA .....	41
IV-3 Caractérisation structurale IR .....	44
IV-4 Interprétations des courbes pH en fonction du Temps.....	46
IV-5 Test de vieillissement.....	48
IV-6 Test de solubilité.....	50

## **CONCLUSION.**

### **Références bibliographiques.**

### **Annexes.**

## **Résumé :**

En général, l'étude du comportement rhéologique des fluides de forage est d'une importance capitale dans le but d'amener l'opération de forage du puits à terme. Ces caractéristiques vont permettre de maîtriser les propriétés fluides de forage à base de polymères hydrosolubles. Le choix a été porté sur ce type de fluide pour des raisons environnementales en vue de leur généralisation sur nos sites de forage.

Ce travail consiste à l'élaboration et la caractérisation des polymères : Polyacrylamide (PAM) et polyacrylamide partiellement hydrolysé (PHPA) utilisés dans les boues de forage.

Les six formulations utilisées correspondent aux différentes concentrations de différents types des sels (NaCl et KCl) ajoutés.

La finalité de ce travail est de démontrer, après caractérisation, l'importance de l'utilisation des polymères dans les boues de forage.

Les résultats suivants ont été enregistrés :

- L'importance de la concentration de polymère dans la solution
- L'augmentation du taux de cisaillement, de la température et des quantités de sels (KCl et NaCl) réduit la viscosité des deux polymères (PAM et PHPA).
- L'influence du KCl est plus importante que celle du NaCl sur les polymères.
- Le test de vieillissement a montré que les différentes formulations sont stables et gardent leurs comportements jusqu'à 150 °C.
- Les résultats de test de solubilité ont confirmé la quantité maximale absorbée par le polyacrylamide afin d'éviter les phénomènes d'agrégation, gélification....

**Mots-clés :** polymères hydrosolubles-polyacrylamide(PAM)- polyacrylamide partiellement hydrolysé (PHPA)- comportement rhéologiques sels - Bentonite- vieillissement - Environnement - boue de forage

## **Abstract :**

In general, the study of the rheological behavior of drilling fluids is of paramount importance in order to bring the well drilling operation to term. These characteristics will make it possible to control the fluid drilling properties based on water-soluble polymers. The choice has been made on this type of fluid for environmental reasons with a view to their generalization on our drilling sites.

This work involves the development and characterization of polymers: polyacrylamide (PAM) and partially hydrolysed polyacrylamide (PHPA) used in drilling muds.

The six formulations used correspond to the different concentrations of different types of salts (NaCl and KCl) added.

The purpose of this work is to demonstrate, after characterization, the importance of the use of polymers in drilling muds.

The following results were recorded:

- The importance of the polymer concentration in the solution
- Increasing shear rate, temperature, and salt amounts (KCl and NaCl) reduce the viscosity of both polymers (PAM and PHPA).
- The influence of KCl is greater than that of NaCl on polymers.
- The aging test showed that the different formulations are stable and keep their behavior up to 150 ° C.
- The solubility test results confirmed the maximum amount absorbed by polyacrylamide in order to avoid aggregation, gelification....

**Key words:** water-soluble polymers-polyacrylamide (PAM) - partially hydrolyzed polyacrylamide (PHPA) - rheological behavior salts - Bentonite-aging -Environment - drilling mud

## **المخلص:**

بشكل عام ، تعتبر دراسة السلوك الريولوجي لسوائل الحفر ذات أهمية قصوى من أجل جعل عملية حفر الآبار تتم بدون أي مشكلة. هذه الخصائص تجعل من الممكن التحكم في خصائص حفر السوائل على أساس بوليمرات قابلة للذوبان في الماء ، وقد تم التركيز على هذا النوع من السوائل لأسباب بيئية بهدف تعميمها على مواقع الحفر

يتكون هذا العمل من تطوير وتوصيف البوليمرات: بولي أكريلاميد (PAM) وبولي أكريلاميد محلل جزئياً (PHPA) يستخدم في طين الحفر.

تمت إضافة الصيغ الستة المستخدمة إلى نسبة مختلفة من الأملاح (NaCl و KCl).

الغرض من هذا العمل هو توضيح ، بعد التوصيف ، أهمية استخدام البوليمرات في طين الحفر.

باختصار وبعد التوصيف ، تم تسجيل النتائج التالية:

- أهمية تركيز البوليمر في المحلول.
- تؤدي زيادة معدل القص ودرجة الحرارة وكميات الملح (NaCl و KCl) إلى تقليل لزوجة كل من البوليمرات (PAM و (PHPA).
- تأثير KCl أكبر من NaCl على البوليمرات.
- أظهر اختبار الشيخوخة أن الصيغ المختلفة مستقرة ومستقرة في سلوكها حتى 150 درجة مئوية.
- نتائج اختبار الذوبانية أكدت الحد الأقصى للمقدار الذي استوعبه بولي أكريلاميد من أجل تجنب التجميع ، التجلط ...

**الكلمات المفتاحية:** بوليمر قابل للذوبان في الماء - بولي أكريلاميد (PAM) - بولي أكريلاميد محمل جزئياً (PHPA) - ربولية - لزوجة - NaCl - KCl - Bentonite - الشيخوخة.

## **Dédicaces**

*Ce n'est que grâce à l'aide d'Allah que j'ai pu réaliser cet  
humble*

*Travail que je dédie :*

*A mes très chers parents « Tahar » et « Samia »,*

*Pour tout ce qu'ils ont fait pour moi, et pour l'éducation qu'ils  
m'ont prodigué ;*

*Puissent-ils trouver en ce modeste travail toute la gratitude et  
la reconnaissance d'une fille dévouée ;*

*A ma grand-mère « Fatma »,*

*Que Dieu le tout puissant la protège et lui procure longue vie ;*

*A mes sœurs « Yasmine » et « Romaiissa » et mon frère « Amine »*

*Je vous remercie pour votre amour, soutien et  
encouragements*

*Je vous souhaite un avenir radieux avec tous mes vœux de  
réussite,*

*Santé et prospérité ;*

*A mes tantes « Assia », « Fatiha » et « Sadjia »*

*Que je sais ma réussite est très importante pour vous, Que  
Dieu vous paye pour tous vos bienfaits.*

*A mes chers amis « Naouel », « Rokia », « Raouf », « Anis » et  
« Ahlem »*

*A mon binôme « Sidali » merci pour les bons moments qu'on a  
passé ensemble*

**Khadija**

# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail à ma chère famille,  
merci pour votre amour, soutien et  
encouragements.*

*A mes chers cousins « Zak »,  
« Maya », « Doogsh », « Toufish », « Asma »  
Et « Rabha »*

*A mes chers amis « Douka », « Baatouch » « Maroua »  
« Khadidja », « Ahlem » et « Selma ».*

*Sid-Ali*

## *Remerciement*

*Nous remercions avant tout ALLAH de nous avoir donné la force, le courage et la santé durant nos études.*

*Nous voudrions exprimer nos sincères remerciements à nos parents pour leur contribution pour chaque travail effectué.*

*Nous tenons à exprimer nos profondes gratitude à Monsieur B.KOUINI pour avoir bien voulu nous encadrer dans ce travail de master. Nous adressons nos sincères remerciements à M.H.AKSAS pour avoir bien acceptée d'être Président du jury.*

*Nous exprimons nos remerciements à Mme N.OUSLIMANI et M.R.SAIDI pour avoir acceptés d'être membres de jury.*

*Nous souhaitons remercier Tout le personnel du centre de recherche et développement CRD -Sonatrach et en particulier :*

*Mr. FERFARA pour l'accueil et la prise en charge.*

*A Mr. FEDALLAH pour son aide et sa disponibilité*

*Mme K.MALLEK, Mr H.SALMI pour leurs éclaircissements et conseils.*

## Liste des Figures

### Chapitre I

**Figure I-1:** Le forage pétrolier

**Figure I-2:** Schéma d'un forage vertical.

**Figure I-3:** Trajectoire du puits L-3D.

**Figure I-4:** Différents profils des forages horizontaux.

**Figure I-5:** Forage avec circulation inverse.

**Figure I-6 :** Foreuse sonique.

**Figure I-7 :** Schéma de circulation de la boue sur le site de forage.

**Figure I-8 :** les types des boues de forage.

### Chapitre II

**Figure II-1 :** Quelques groupements polaires ou ionisables présents dans les polymères hydrosolubles.

**Figure II-2 :** Structures de polymères hydrosolubles synthétiques.

**Figure II-3:** Structure chimique du polyacrylamide partiellement hydrolysé et sa forme de sel de sodium correspondante.

### Chapitre III

**Figure III-1 :** PAM sous forme poudre.

**Figure III-2 :** PHPA sous forme liquide.

**Figure III-3 :** Formule de PHPA.

**Figure III- 4 :** viscosimètre modèle 900.

**Figure III-5 :** Test de Solubilité.

**Figure III- 6 :** Microscope Electronique à Balayage.

### Chapitre IV

**Figure IV-1 :** La contrainte en fonction du taux de cisaillement

**Figure IV-2 :** La viscosité en fonction du taux de cisaillement

**Figure IV-3 :** La contrainte en fonction du taux de cisaillement à différentes températures.

**Figure IV-4 :** La viscosité en fonction du taux de cisaillement à différentes températures.

**Figure IV-5 :** La contrainte en fonction du taux de cisaillement à différentes températures

**Figure IV-6 :** La viscosité en fonction du taux de cisaillement à différentes températures.

**Figure IV-7 :** La contrainte en fonction du taux de cisaillement à différentes températures.

**Figure IV-8 :** La viscosité en fonction du taux de cisaillement à différentes températures

**Figure IV-9 :** La contrainte en fonction du taux de cisaillement

**Figure IV-10 :** La viscosité en fonction du taux de cisaillement

**Figure IV-11 :** La contrainte en fonction du taux de cisaillement à différentes températures

**Figure IV-12 :** La viscosité en fonction du taux de cisaillement à différentes températures

**Figure IV-13 :** La contrainte en fonction du taux de cisaillement

**Figure IV-14:** La viscosité en fonction du taux de cisaillement

**Figure IV-15 :** spectre IR de la solution A2 (PAM+eau)

**Figure IV-16 :** spectre IR de la solution PAM(A2) après 5 jours dans une étuve a 110 °C.

**Figure IV-17:** pH en fonction du temps.

**Figure IV-18:** pH en fonction du temps.

**Figure IV-19:** pH en fonction du temps.

**Figure IV-20:** solubilité de PAM.

## **LISTE DES TABLEAUX.**

**Tableau II-1:** Représentation schématique des structures de polymères. [22]

**Tableau III-1 :** Caractéristiques du polymère A.

**Tableau III-2 :** Formulations de PAM diluées dans l'eau H<sub>2</sub>O

**Tableau III-3 :** Formulations de PAM modifiées par KCl

**Tableau III-4:** Formulations de PAM modifiées par NaCl

**Tableau III-4:** Formulations de PAM modifiées par la bentonite

**Tableau III-5 :** Formulations de PHPA diluées dans l'eau H<sub>2</sub>O

**Tableau IV.1 :** Principales bandes infrarouges observées dans la solution A2

**Tableau IV.2 :** Principales bandes infrarouges observées dans la solution A2 vieillie

**Nomenclature :**

**Polymère A** : polyacrylamide

**Polymère B** : polyacrylamide partiellement hydrolysé

**DS** : entropie de vaporisation

**VA** : viscosité apparente (cP = mPa.s)

**VP** : viscosité plastique (cP= mPa.s)

**YV** : “yield value“ ou **YP** “yield point“ (seuil d’écoulement)(Pa ou lb/100ft<sup>2</sup>)

**er** : un constant diélectrique

**η** : viscosité dynamique du fluide ou de l’émulsion (cP = mPa.s)

**η<sub>0</sub>** : viscosité dynamique de la phase continue (cP)

**τ** : contrainte de cisaillement de la boue à la surface du cake (N/m<sup>2</sup>)

**Abréviations utilisées :**

**CMC** : Carboxyméthylcellulose

**DRX** : Diffraction des rayons X

**MEB** : Microscopie électronique à balayage.

**PVP**: poly (N-vinylpyrrolidone)

**PAM**: poly (acrylamide)

**PAA**: poly (acide acrylique)

**PEO**: poly (oxyde d’éthylène)

**PVA**: poly (alcool vinylique)

**PVP**: poly (N-vinyl pyrrolidone)

**PVP** : poly(vinyle amine)

**PEG** :(polyéthylène glycol)

# Partie Bibliographique

# INTRODUCTION GENERALE

# INTRODUCTION GENERALE

---

Depuis le siècle dernier, et jusqu'à nos jours, l'importance de l'industrie pétrolière n'a cessé de croître grâce au rôle stratégique que le pétrole joue dans la scène mondiale, il est considéré non seulement comme une matière de l'industrie chimique, mais également comme source d'énergie fossile la plus demandée.

L'exploitation pétrolière, que ce soit en mer ou sur terre, nécessite un processus de forage qui est un ensemble structurel dont l'objectif premier est de détruire de la matière, en général de la roche, afin de forer un puits et parvenir aux réservoirs d'hydrocarbure.

La concurrence féroce entre les compagnies pétrolières à l'échelle mondiale a conduit les chercheurs du domaine à l'amélioration de la boue proposée aux entreprises d'exploitation et d'extraction du pétrole.

La vitesse d'avancement, le rendement, la sécurité et le prix de revient du forage dépendent des qualités du fluide de forage utilisé. Au fur et à mesure que le puits devient plus profond et plus complexe, la boue de forage est chargée de remplir plus de fonctions pour répondre à cette exigence.

Les compositions de la boue sont devenues plus variées et leurs propriétés sont mieux contrôlées. La boue de forage peut-être classée en trois types : fluides de forage gazeux, fluides à base d'eau et fluides à base d'huile.

La boue de forage fût utilisée pour la première fois par le capitaine LUCAS sur le champ de SPINDLETOP, près de BEAUMONT (Texas). Cependant, l'évolution s'est faite au fur et à mesure des problèmes rencontrés et des possibilités de la technique, l'histoire de la boue est divisée en 4 périodes : Avant 1901 : Période artisanale ; De 1901 à 1928 : Période empirique ; De 1928 à 1955 : Période expérimentale ; A partir de 1955 : Période technique.

Afin de protéger l'environnement, les boues de forage à base d'eau sont de plus en plus utilisées. Elles contiennent des polymères hydrosolubles qui sont particulièrement coûteux et peu résistants notamment aux fortes températures rencontrées dans les puits profonds.

Les capacités de nettoyage du puits et du maintien des déblais en suspension de ces fluides dépendent des conditions du forage : telles que la température, la salinité, les contraintes de

## INTRODUCTION GENERALE

---

cisaillement, l'angle du forage, la conformation et la rigidité du polymère ainsi que les dimensions, la densité et la concentration des suspensions en solides du meilleur fluide.

Dans le cadre de la préparation de notre mémoire de fin d'études, nous avons effectué un stage au niveau du Centre De Recherche Et De Développement (CRD, Boumerdés).

En premier chapitre, nous présentons une étude bibliographique sur les nouvelles techniques du forage et l'inclinaison du puits. Il décrit les connaissances actuelles concernant les fluides de forage.

En deuxième chapitre des généralités sur les polymères et l'utilisation des polymères hydrosolubles dans les boues de forage. Suivi d'une introduction à la Rhéologie.

La partie pratique comporte :

Le troisième chapitre qui est destiné aux protocoles expérimentaux et techniques d'analyse dans ce chapitre, nous présentons deux polymères et leur formulations avec définitions des équipements et tests effectués.

Les essais et les résultats sont rapportés dans le quatrième chapitre qui est consacré à la caractérisation et l'étude du comportement rhéologique des deux polymères.

On termine ce travail par une conclusion générale.

**Présentation du centre de  
recherche et développement  
(CRD–Sonatrach)**

## **1. Direction gisement**

La Direction Gisement a pour mission de réaliser des études de caractérisation des roches-réservoirs et des fluides de gisement ou de forage et de fournir toutes les données analytiques. Elle réalise d'une part, des analyses et des études de laboratoires sur des échantillons de roches, de fluides pétroliers, de condensât, d'eau, de gaz et de dépôts divers ainsi que l'interprétation des résultats obtenus. D'autre part, elle réalise également des études de mise en oeuvre des bruts et condensât, le contrôle de qualité des huiles lubrifiantes ainsi que des études sur les catalyseurs, ceci afin de fabriquer des produits de grande qualité.

### **1.1. Divisions direction gisement**

Elle se divise en 03 laboratoires :

#### **1.1.1. Laboratoire caractérisation et modélisation**

Ce laboratoire s'occupe de la caractérisation exhaustive des réservoirs pour une exploitation rationnelle des gisements. Il est constitué par 03 unités élémentaires :

##### **a) Unité techniques spectroscopiques**

Cette unité utilise les techniques de spectrométrie à infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), spectrométrie ultraviolet-visible ou spectrométrie infra rouge

##### **b) Unité Etudes des Interfaces et Récupération assistée**

Principales missions :

##### **Colmatage et Stimulation**

C'est l'étude de tous les phénomènes d'endommagement des couches productrices provoqués par les boues, l'eau d'injection, le ciment, les dépôts de matières minérales et organiques et mettre en oeuvre des acides de natures et de concentrations différentes permettant de restaurer les propriétés pétro physiques originales des roches réservoir, voire même de les améliorer.

##### **Récupération Assistée**

Améliorer l'indice de productivité des puits par des techniques appropriées est un objectif économique important et l'évaluation de l'efficacité des solutions polymères et gels.

##### **Fluides de Forage**

Les fluides de forage jouent un rôle important dans la réalisation des forages.

Les analyses rhéologiques et physico-chimiques des boues de forage, de complétion et de workover, ainsi que le contrôle de qualité de tous les produits composant ces fluides, sont à la base d'études d'optimisation pour le choix des systèmes et des caractéristiques de traversée

desformations, notamment argileuses, dans le but de la stabilisation des parois du trou en cours de forage.

### **c) Unité caractérisation pétro physique**

La pétro physique des roches réservoir se base essentiellement sur l'étude des carottes.

Des analyses systématiques telles la porosité, la perméabilité, la densité, la saturation en fluide sont effectuées en conditions de laboratoire et de gisement.

Les analyses spéciales telles la compressibilité de la roche, la capillarité, la mouillabilité, les perméabilités relatives dans les conditions de gisement (eau/huile, gaz/huile) et les études de balayage de l'huile par l'eau et ou le gaz également en condition de gisement.

#### **2.1.2. Laboratoire d'études thermodynamiques**

Ce laboratoire regroupe le service d'Etudes Thermodynamiques (PVT), le service d'Analyses Chromatographique ainsi que le service Programme Etudes et Synthèse.

##### **a) Service PVT (pression, volume, température)**

Cette unité permet :

La supervision et la réalisation des échantillonnages des fluides pétroliers.

La réalisation d'études thermodynamiques conventionnelles et spéciales (études PVT, études de miscibilité, études de swelling...).

La réalisation d'études sur le gisement de gaz à condensat et la détermination de leur évolution en matière de richesse en produits condensables.

L'étude des fluides de séparation et leur caractérisation thermodynamique pour la définition et le dimensionnement des installations de surface.

##### **b) Service analyses chromatographiques**

Cette unité réalise plusieurs analyses d'hydrocarbures liquides et gazeux (gaz naturel, G.P.L., brut, condensat, fractions pétrolières...) par les techniques de chromatographie à colonne classiques/capillaires couplée ou non à la spectrométrie de masse.

#### **2.1.3. Laboratoire raffinage**

##### **i. Unité caractérisation de brut et de condensat**

Cette unité a pour missions :

Les études de mise en œuvre des effluents liquides (Brut et condensat).

Le contrôle de qualité des huiles lubrifiantes.

Procéder à la caractérisation physico-chimique des bruts, des condensat et des produits finis issus des procédés de raffinage, conformément aux normes internationales.

Caractériser les propriétés des hydrocarbures liquides (communément appelés essais normalisés).

# CHAPITRE I

## I-1 Définition de forage pétrolier

On appelle "forage pétrolier" l'ensemble des opérations permettant d'atteindre les roches poreuses et perméables du sous-sol, susceptibles de contenir des hydrocarbures liquides ou gazeux.

L'implantation d'un forage pétrolier est décidée à la suite des études géologiques et géophysiques effectuées sur un bassin sédimentaire. Ceci nous permet de nous faire une idée de la constitution de sous-sol et des possibilités de gisements, sans pour autant préciser la présence d'hydrocarbures. L'opération de forage peut alors confirmer les hypothèses faites et mettre en évidence la nature des fluides contenus dans les roches. [1]

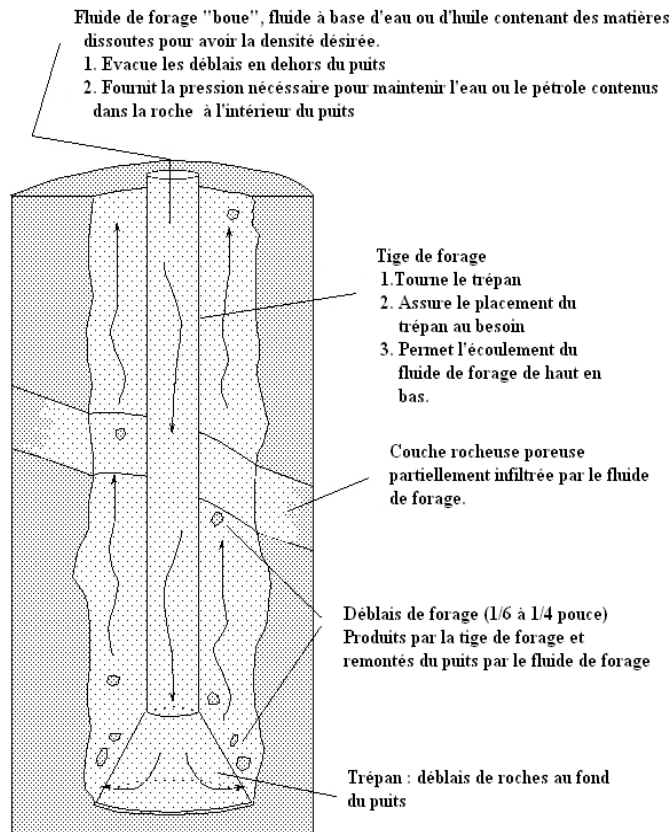


Figure I-1: Le forage pétrolier [2]

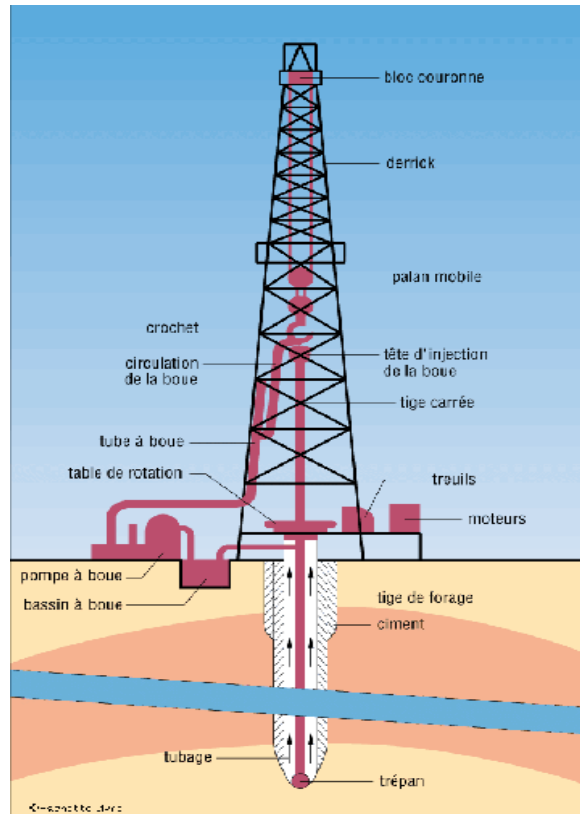
### **I-2 Historique du forage**

En aout 1859, le colonel DARKE fora son premier puits de pétrole, à vingt-trois mètres de profondeur près de Titusville en Pennsylvanie (U.S.A), il employa le système de forage par battage au câble qui utilise, pour attaquer le terrain, l'impact d'un lourd trépan suspendu au bout d'un câble qui lui transmet, depuis la surface, un mouvement alternatif créé par un balancier. Lorsque les foreurs avaient affaire à d'autres régions ou ils découvrirent des terrains plus difficiles, le procédé de forage rotary a été utilisé les premiers essais de cette technique semblent avoir été faits sur le champ de Corsicana (Texas), en 1901 J.F.LUCAS, a fora au moyen d'un appareil de forage rotary le premier puits dans le champ de Spindletop près de Beaumont (Texas).

### **I-3 Les différents types de forage**

#### **I-3-1 Le Forage Vertical**

Autrefois, il y'avait un seul type de forage avec un tracé vertical et une injection de la boue directe. Souvent après un échec ou un accident, le puits était abandonné occasionnant ainsi une perte de temps et de matériels importants. Bien que le principe de base obéisse toujours au forage vertical tel que l'injection de la boue, remontée des déblais etc...., certains paramètres techniques vont changer impliquant ainsi la révision du forage. Par exemple, lors de la rencontre d'un obstacle, il faut dévier le forage et si par la suite la boue sera incompatible avec les formations traversées, il faudrait lui ajouter des produits capables de traverser ces nouvelles couches sans dommages (cas des schistes actifs).



**Figure I-2:** Schéma d'un forage vertical.

Au-dessus de chaque plate-forme de forage se dresse à plus de 35 mètres la pyramide métallique du derrick (Figure 2). Il soutient le poids de la tige de forage qui creuse le sol à des milliers de mètres de profondeur.

Au bout de la tige se trouve l'outil de forage ou trépan; durant le forage une boue chimique est injectée par le centre de la tige; elle descend jusqu'au fond du puits où elle sort par les ouvertures du trépan et remonte le long des parois du puits.

A mesure que le trépan s'enfonce dans le sol, de nouvelles sections de tige longues d'environ 10 mètres sont ajoutées à la surface. Au sommet de la tige de forage, ronde et creuse, on fixe la tige carrée ou hexagonale d'entraînement qui la fait tourner; une table de rotation produit ce mouvement.

Le trépan s'use suivant la dureté des sols, tel qu'au bout de 30 heures en moyenne, il doit être remplacé. Différents trépan sont utilisés selon les sortes de roches:

- pour les roches meubles : trépan à pales
- pour les roches dures : trépan à molettes

- pour les roches très dures : trépan à pointe de diamant

La boue injectée dans la tige de forage jaillit du trépan, elle le refroidit, le lubrifie et ramène à la surface des parcelles de roches où l'on détecte la présence de pétrole. Le poids de la boue contribue aussi à éviter l'éruption du pétrole.

En effet, si la roche réservoir est atteinte, le poids de la boue l'empêche de jaillir. L'éruption du pétrole en un geyser violent pourrait tuer le personnel foreur et détruire le derrick

(Figure 2). Pour empêcher cette éruption, en protection supplémentaire, des vannes de sécurité sont placées au-dessus du puits.

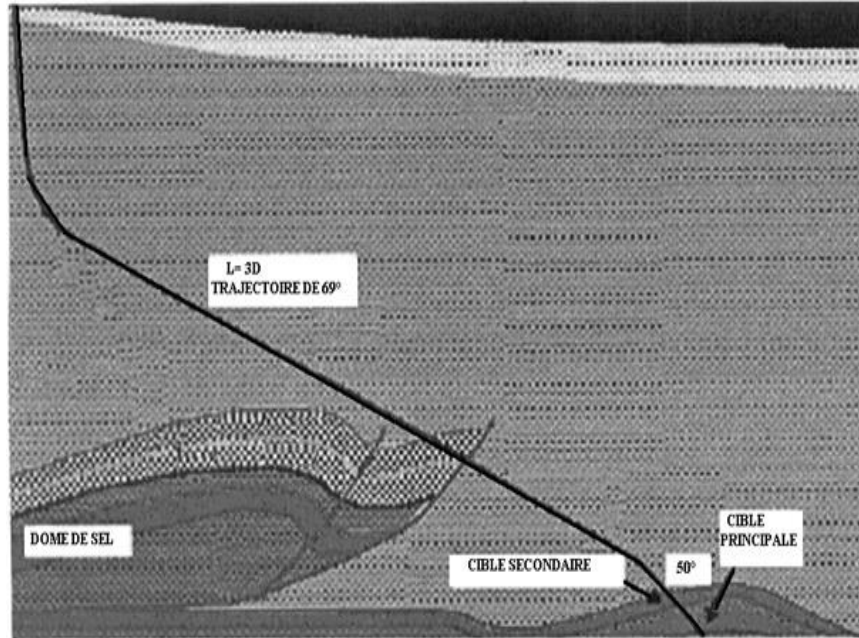
Elles comportent de robustes obturateurs qui ferment automatiquement le puits s'il y a un risque d'éruption par suite d'une pression trop forte du pétrole.

Le tubage d'acier glissé dans le puits est maintenu par du ciment; celui-ci est injecté par le milieu et refoulé depuis le fond entre le tubage et les parois; un contrôle par les ondes sonores vérifie s'il a bien durci.

### **I-3-2 Le Forage Directionnel**

Le forage dévié est utilisé dans les cas suivants :

- quand la zone de forage est inaccessible ou urbanisée
- pour contourner un obstacle tel qu'un dôme de sel
- après un accident de forage
- et surtout en mer afin d'économiser un déplacement de la plate-forme.



**Figure I-3:** Trajectoire du puits L-3D [3]

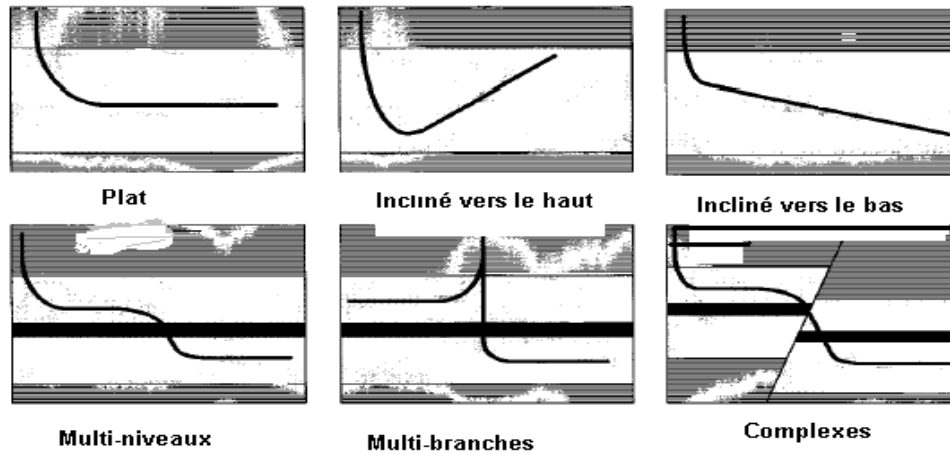
Le puits L-3D est producteur de gaz dans la mer d'Ionien au Sud de l'Italie. Le réservoir est constitué par des sables non consolidés. La trajectoire du puits a été déviée pour contourner le dôme de sel (Figure 3).

L'inclinaison du puits par rapport à la verticale arrive jusqu'à 80. Si un angle 90° est atteint (l'horizontale absolue), le forage peut être orienté vers le haut. Dans ce cas, l'angle après 90° est continué en 95° ; plutôt que de le rapporter comme inclinaison par rapport à la verticale de 85°. De la même façon, le forage peut être orienté vers le bas ou vers le haut (Figure 3).

Certaines configurations géologiques exigent ces types de forage :

Forage vers le haut ® profil incliné vers le haut : upward.

Forage vers le bas ® profil incliné vers le bas : downward.



**Figure I-4:** Différents profils des forages horizontaux [4].

En offshore, l'utilisation des tracés horizontaux permet de forer plusieurs puits successivement sans déplacer la plate-forme. Quatre puits horizontaux peu profonds ont été forés en offshore dans la plate forme « C » dans le Dos Cuadras en Californie, initialement ces réserves étaient considérées comme inaccessibles [5].

Les forages horizontaux sont également exploités dans les zones où il faut tenir compte de la température et de la pression. Trois puits horizontaux à basse pression ont été forés dans le champ « The Midway Sunset, KernCounty, California ». Les études de la simulation indiquent que les puits horizontaux dans les projets thermiques peuvent augmenter l'efficacité de la récupération du pétrole dû à un meilleur balayage de la région, ce qui engendre une accélération de la productivité, un raccourcissement dans la durée du projet, et une meilleure rentabilité du projet (D.E. Carpenter et S.C Dazet, 1992) [6].

### **I-3-2-1 Déviation du forage incontrôlée.**

Il est rare qu'un forage suive le parcours et le diamètre fixés initialement, sauf pour quelques cas particuliers des forages verticaux courts (100 mètres de profondeurs).

L'expérience montre que dans les terrains tendres, l'outil creuse un diamètre plus grand que dans les formations dures. Ceci s'explique par le délavage des couches marneuses suite à la circulation du fluide de forage favorisant ainsi l'augmentation du diamètre.

Des puits ont été forés avec des écarts incontrôlés par rapport à la verticale de 70 degrés.  
La réduction de la vitesse d'avancement permet de forer plus verticalement.

### **I-3-2-2 Déviation du forage contrôlée**

Dans ce cas, on démarre avec un forage vertical et ensuite le forage est dévié pour plusieurs raisons, entre autres celles citées ci-dessous :

1- la roche est impossible à percer

2- contournement d'un obstacle tel un dôme de sel

3- il y'a eu la rupture ou le dévissage des tiges ou du tubage laissant au fond une partie du matériel suite au passage de l'outil d'une couche dure à une couche tendre.

S'il est impossible de récupérer le matériel, plutôt que de déplacer la plate-forme ou risquer d'endommager le matériel, le forage sera dévié après avoir effectué une prise d'empreinte pour orienter convenablement la trajectoire du forage

4- blocage du train de sonde dû à :

- un rétrécissement du diamètre du trou suite au gonflement d'un horizon marneux et aux éboulements des parois

- un coincement par les sédiments, consécutif à un arrêt prolongé de l'outil au fond du trou

- une circulation insuffisante pour éliminer correctement les sédiments

- la floculation de la boue par un agent chimique

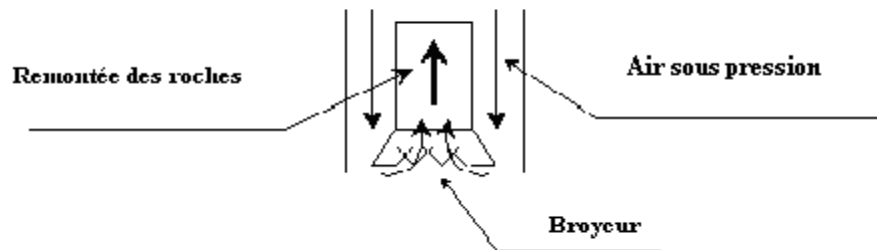
5- pour atteindre la roche réservoir plus facilement.

Dans un forage dévié, le train de tige par opposition à un forage vertical ne tourne plus.

Le trépan est entraîné par la turbine, activée par la boue descendant à l'intérieur du train de tige. Au fur et à mesure de sa progression, le train de tige s'incurve naturellement, selon un rayon de courbure d'environ 500 mètres.

### I-3-3 Les Forages à Circulation Inverse

Une autre technique utilisée est celle dite « à circulation inverse ». Les foreuses qui la mettent en œuvre sont dotées d'un broyeur et d'un ensemble de tubes creux dans lesquels est envoyé un fluide sous pression qui permet de faire remonter la roche broyée. Cette dernière est alors récupérée afin de reconstituer les carottes.



**Figure I-5:** Forage avec circulation inverse.

Cette technique est plus maniable que le cas de la circulation directe, les foreuses étant autonomes et pouvant se déplacer sans l'ouverture préalable d'une piste. Cependant, ces forages destructifs donnent souvent des taux de récupération moins bons que les forages carottés, et leur profondeur est limitée (90 m au maximum, 60 m en moyenne).

### I-3-4 Le Forage Sonique a Angle Oblique

Le forage sonique à angle oblique (SASD) est une méthode d'accès rapide à la surface pour l'installation d'un forage incliné. Cette méthode est basée sur la résonance, l'appareil est constitué par un oscillateur hydraulique puissant qui utilise l'inertie pour effectuer à haute fréquence, des mouvements harmonique et sinusoïdal de la tête foreuse.

Cette foreuse qui tourne en vibrant crée ainsi une action coupante physique dans toute la formation géologique. Les taux de la pénétration de l'outil dépendent de la géologie des formations et de la méthode du forage.

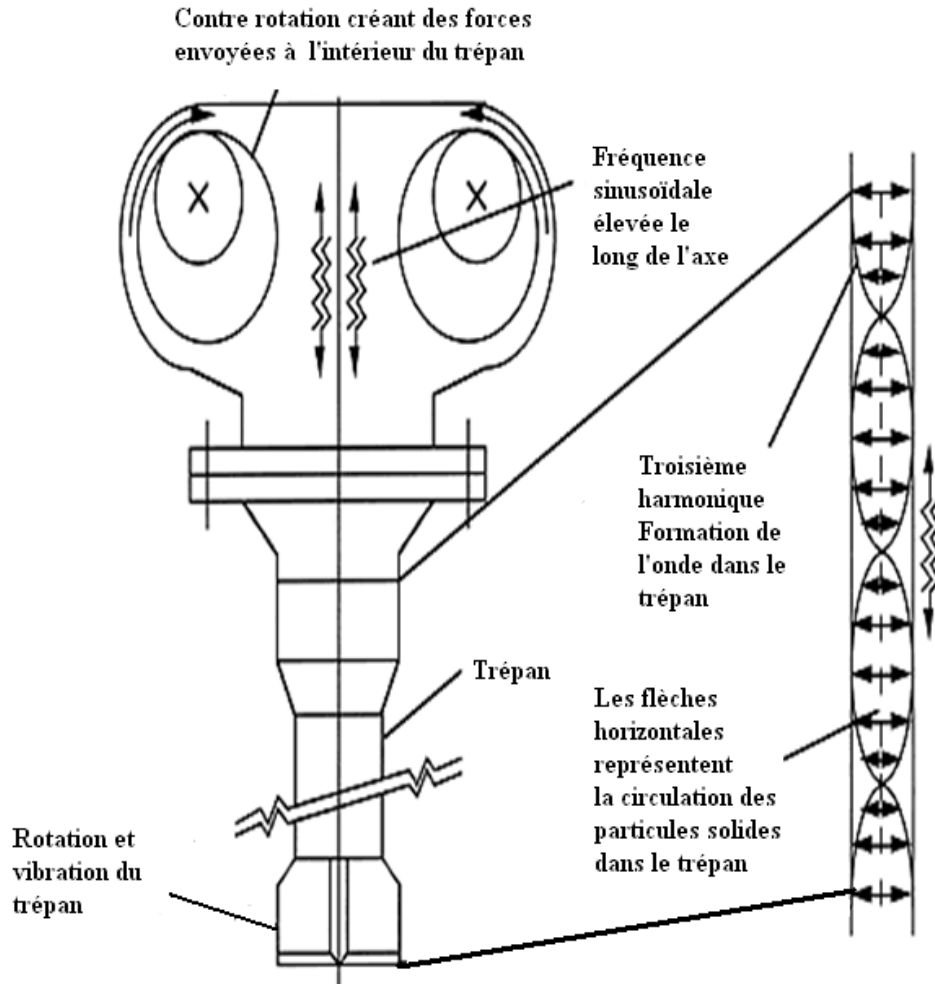


Figure I-6 : Foreuse sonore [7].

#### I-4 Généralités Sur les fluides de forage

Depuis le siècle dernier, le développement des exploitations pétrolières s'avère d'une grande importance d'exploitation d'un gisement pétrolier nécessite plusieurs opérations ; [8]

Localisation de la roche réservoir et confirmation de la présence des hydrocarbures.

Evaluation de la viabilité économique du développement.

Le forage et la mise en production des puits de pétrole et de gaz.

Par ailleurs, le succès d'une opération de forage est assuré en grande partie par le bon choix du fluide de forage.

### **I-5 Définition d'un fluide de forage**

Un fluide de forage ou boue de forage est un système composé de différentes combinaisons liquides (eau, huile, ...), gazeuses (air ou gaz naturel) contenant en suspension une phase solide (argile, déblais, ciments, ...). C'est un fluide non newtonien, visqueux ou viscoélastiques, le plus souvent thixotrope [9].

### **I-6 Les fonctions du fluide de forage**

La plupart des manuels de fluide de forage listent entre 10 à 20 fonctions que le fluide de forage exécute tout en forant un puits [10]. En général, les principaux rôles du fluide de forage sont :

Assurer la remontée des déblais du fond du puits jusqu'à la surface grâce à la circulation d'un fluide visqueux dans l'espace annulaire.

Maintenir les déblais en suspensions lors d'un arrêt de circulation dans le but d'empêcher la sédimentation des déblais grâce à la nature thixotropique du fluide afin de redémarrer le forage sans coincement.

Refroidir et lubrifier l'outil pour éviter l'usure rapide des pièces métalliques en mouvement.

Maintenir les parois du puits en raison de la pression hydrostatique exercée par le fluide en écoulement qui est en général supérieure à la pression des formations forées, ce qui permet d'empêcher la déstabilisation des terrains et de contrôler la venue des fluides de formation traversée.

Du fait de cette différence de pression, le fluide va filtrer dans les formations perméables et dépose un film sur la paroi appelé «cake de filtration». Ce gâteau permet de réduire la perméabilité des parois et d'isoler le fluide de forage de la formation à moins que ce film ne devienne pas épais afin d'éviter une diminution du diamètre nominal du trou et un risque de coincement de l'outil.

Remonter les informations géologiques sur les formations traversées lors du forage en raison de l'évolution des propriétés physico-chimiques du fluide (température, pH, teneur en gaz, chlore,...).

Enfin, la boue ne doit pas être corrosive ni abrasive pour l'équipement, ni toxique ou dangereuse pour le personnel et ne risque pas de provoquer des incendies.

### I-7 Circulation du fluide de forage

La boue de forage est en circulation continue durant toute la durée du forage aussi bien dans le sondage qu'en surface.

Le fluide est préparé dans les bacs à boues ; il est injecté à l'intérieur des tiges jusqu'à l'outil, ensuite, il remonte par l'espace annulaire chargé de déblais formés au front de taille.

A la sortie du puits, il subit divers traitements, (tamisage, dilution, ajout de produit, ...) de telle façon à éliminer les déblais transportés et à réajuster ses caractéristiques physico-chimiques et rhéologiques par rapport aux valeurs importantes (avant injection) [11].

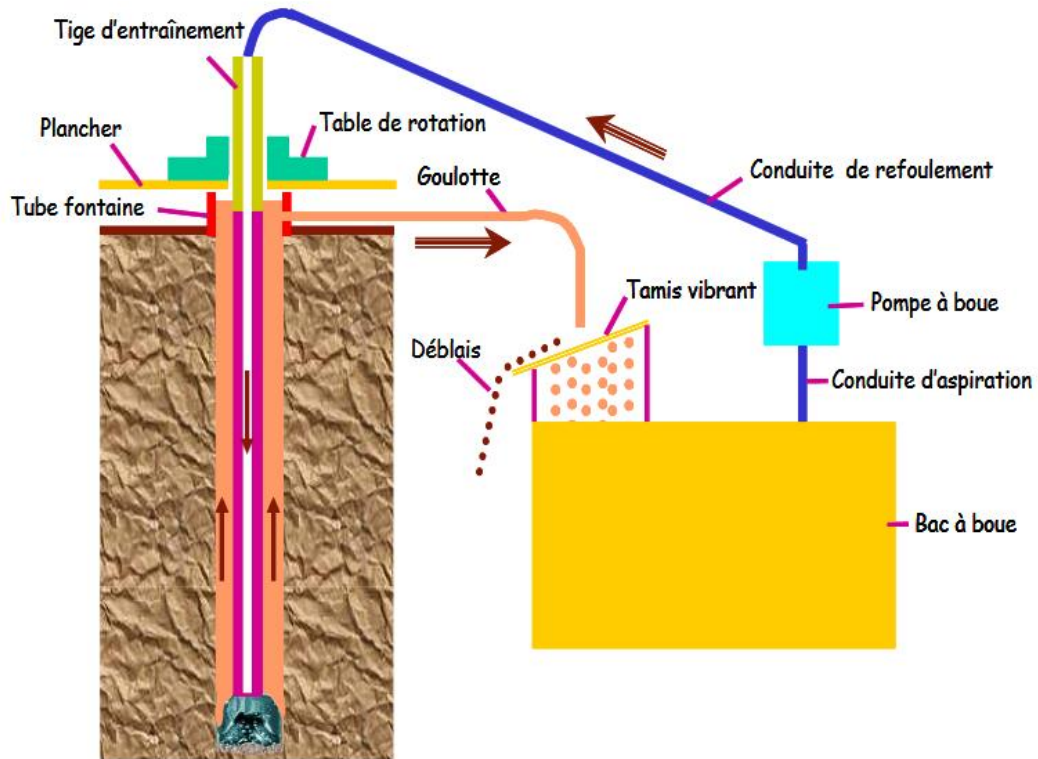
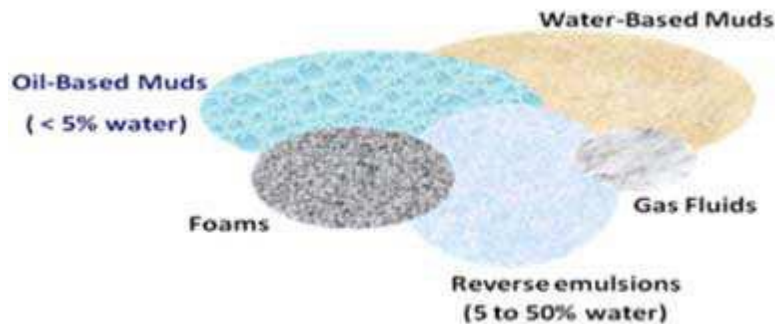


Figure I-7 : Schéma de circulation de la boue sur le site de forage [12].

### I-8 Rappels sur la composition des boues de forage

Dans la pratique, par suite des nombreux rôles joués par la boue de forage et des impératifs souvent contradictoires qui imposent les différentes propriétés, le choix de la composition permettra d'obtenir un compromis entre les caractéristiques souhaitables. A l'origine, la boue de forage était simplement formée par la dispersion dans l'eau, des débris du terrain et contenait donc une certaine proportion d'argile. Puis, au fur et à mesure de l'augmentation du nombre de puits à forer et de la diversification des conditions de forage, est apparue la nécessité d'utiliser des boues plus élaborées. C'est ainsi, par exemple, qu'on constate certaines évolutions dans la technique des boues à base d'eau et d'argile, celles-ci devant résister à des températures de plus en plus élevées dans des forages de plus en plus profonds. De même, dans des cas particuliers, l'emploi d'une boue à base d'huile peut être préféré [13]. Récemment encore, une nouvelle boue à base d'eau et, non plus d'argile, mais de polymère a été proposée et semble obtenir une certaine faveur sur les chantiers de forage. Nous ne considérerons pas ici le cas particulier des boues « allégées » contenant un gaz en émulsion. Nous ne donnerons qu'une description sommaire de la composition des boues à base d'eau et d'argile, des boues à base d'eau et de polymère et des boues à base d'huile.



**Figure I-8** : types des boues de forage. [14]

### **I-8-1 Boue à base d'eau et d'argile**

Elle comprend:

- l'eau l'argile; le plus souvent, pour la préparation de la boue, on utilise une bentonite dite « activée » avec une proportion importante de bentonite sodique

Dans certaines conditions particulières, on utilise une sépiolite. le réducteur de viscosité, (ou dispersant), qui permet d'ajuster les caractéristiques rhéologiques [15]. Suivant les conditions, il peut s'agir d'un réducteur minéral (phosphate) ou d'un réducteur organique (tanins, dérivés du lignite ou de la lignine). Depuis quelques années, les lignosulfonates de ferrocrome ont trouvé un emploi dans ce domaine; le réducteur de filtrat, (polymère dispersible dans l'eau), tel que l'amidon ou un dérivé de la cellulose (le plus souvent la carboxyméthylcellulose) qui minimise la filtration de l'eau de la boue dans les terrains traversés; l'alourdissant, poudre minérale de densité élevée (carbonate de calcium, sulfate de baryum, par exemple) qui donne à la boue la densité voulue; des produits chimiques divers tels que la soude, la chaux..

### **I-8-2 Boues à base d'eau et de polymère**

Ce type de boue a été récemment introduit et n'en est encore qu'à ses débuts. L'argile est remplacée par un « biopolymère » provenant de l'action de bactéries sur des carbohydrates. L'addition à la suspension de chlorure chromique provoque une réticulation des chaînes de polymère. [16] Les caractéristiques du fluide obtenu peuvent être ajustées, pour l'utilisation comme boue de forage, grâce à des matériaux tels que carboxyméthylcellulose, amidon, lignosulfonate de ferrocrome, bentonite, alourdissant.

### **I-8-3 Boues à base d'huile**

Il existe deux types de boues à l'huile:

a) Les boues ne contenant qu'une phase liquide, l'huile, dans laquelle sont dispersés divers produits (asphalte, polymères, argile organophile..) et l'alourdissant, si nécessaire. [17]

b) Les boues émulsionnées où, dans la phase continue huile, sont dispersées des gouttelettes d'eau. La formation et la stabilité de l'émulsion sont assurées par différents agents appropriés. Dans cette émulsion est ajouté l'alourdissant, si nécessaire. [18] solide, la boue a les propriétés de la suspension du polymère et peut être légèrement viscoélastique. Du point de vue pratique, cette distinction n'est pas considérée. Ce qui importe surtout, c'est le comportement du fluide en régime permanent. [19]

# CHAPITRE II

### II- INTRODUCTION

Les polymères ont été employés dans les fluides de forage pendant les années 30, quand l'amidon de maïs a été ajouté comme additif pour réduire les pertes de fluide dans les formations poreuses. Depuis cette date, les polymères sont devenus très spéciaux et leur utilisation a augmenté en conséquence. Les polymères font partie pratiquement de chaque système à base d'eau utilisé de nos jours. En effet, quelques systèmes sont totalement à base de polymères dépendant et ils sont largement appelés systèmes de polymères. Une large gamme de polymères est disponible aujourd'hui. Quelques polymères - comme l'amidon, parce que l'exemple provient des sources naturelles. Les polymères les plus spéciaux sont les polymères naturel modifiés, alors que d'autres polymères plus sophistiqués sont dérivés toujours des synthétiques du potentiel illimité de la technologie de polymère, il est possible d'analyser une situation à un niveau moléculaire et concevoir un polymère avec des propriétés spécifiques pour dresser la situation. Pour cette raison, les polymères ont un avenir intéressant dans le domaine des fluides de forage.

Les polymères hydrosolubles revêtent une grande importance pour de nombreuses applications industrielles. L'industrie pétrolière est en particulier une grande consommatrice de polymères pour les diverses opérations de récupération d'huiles : forage, fracturation, modification de perméabilité, cimentation, colmatage, contrôle de mobilité des phases aqueuses. [20]

Les biopolymères représentent l'une des variétés de polymères tant utilisés dans l'industrie pétrolière, qui sont des molécules produites par des cellules biologiques, y compris des bactéries, et les cellules de plantes et d'animaux. Les biopolymères produits par les bactéries et par d'autres micro-organismes ont un large domaine d'application dans la résolution des problèmes industriels. Par exemple, des biopolymères sont employés comme émulsifiants de nourriture, épaississants, produits pharmaceutiques. Plusieurs applications environnementales se fondent sur des biopolymères.

### II-1 Définition

Un polymère est un système formé par un ensemble de macromolécules, c'est-à-dire d'entités moléculaires de grande dimension, issues de l'assemblage covalent d'un grand nombre d'unités répétitives plus communément appelées unités (ou motifs) monomères [21].

Ils peuvent se présenter :

En chaînes linéaires avec une répétition linéaire  $n$  fois du motif  $X$  (homopolymère) ou de deux ou plusieurs motifs (copolymères  $XY$  par exemple).

$-X-X-X-X-X-X-$  ou  $-X-Y-X-X-Y-Y-X-Y-X-$

En chaîne non linéaire : branchés en étoiles ou en réseau.

Lorsque ces polymères présentent des groupements de charges anioniques ou cationiques, on les appelle des polyélectrolytes.

### II-2 Classification des polymères.

#### II-2-1 Selon leur origine:

On peut les classer en trois catégories :

##### II-2-1-1 Les polymères naturels :

Sont issus des règnes végétal ou animal ; les exemples les plus connus, la famille des polysaccharides (cellulose, amidon...) celle des protéines (laine, soie...), le caoutchouc naturel, etc.

##### II-2-1-2 Les polymères artificiels :

Sont obtenus par modification chimique de polymères naturels, de façon à transformer certaines de leurs propriétés, les esters cellulosiques ont toujours connus une certaine importance économique.

##### II-2-1-3 Les polymères synthétiques :

Totalement issus du génie de l'homme, sont obtenus par polymérisation de molécules monomères.

#### II-2-2 Selon leur domaine d'application:

il est difficile de proposer une classification exhaustive tout la variété des propriétés a multiplié les applications des polymères, comme matériaux en particulier, polystyrène, les polyamides, les polymères thermostables, adhésifs, etc.

#### II-2-3 Selon leur structure (dimensionnalité).

les polymères peuvent encore être classés en trois catégories.

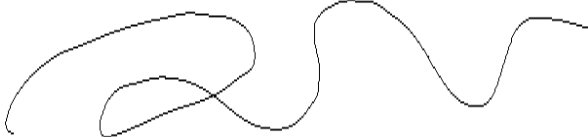
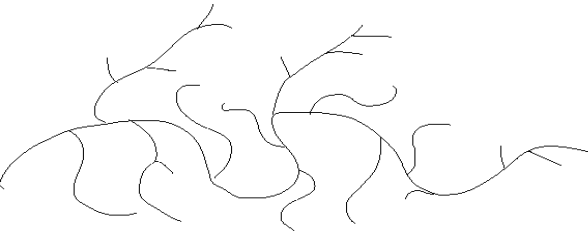
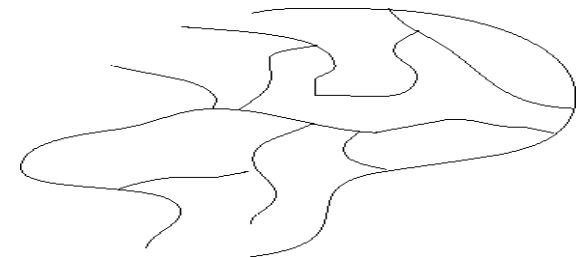
## Chapitre II: Polymères

Celle des polymères linéaires (ou monodimensionnels), pour lesquels chaque chaîne macromoléculaire est constituée d'un nombre élevé mais fini d'unités monomères. De tels systèmes correspondent à la polymérisation de monomères bivalents.

Celle des polymères bidimensionnels, dont certains peuvent être produits par la nature (carbone graphite, kératine...) ; ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels d'épaisseur comparable à celle des molécules simples.

Celle des polymères tridimensionnels, qui résultent de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux ou encore de la réticulation (formation d'un réseau tridimensionnel), par voie physique ou chimique de polymères linéaires leur dimension moléculaire peut être considérée comme infinie puisque toutes les unités monomères constitutives d'un objet sont liées de façon covalente pour former une seule macromolécule. Les liaisons se développent dans les trois dimensions.

Les différentes structures des polymères sous les quelles elles peuvent être rencontrées sont dans le tableau suivant :

Type de structure	Schéma de la structure	Exemples
<b>Linéaire ou monodimensionnel</b>		CMC, PHPA, HEC
<b>Branché ou bidimensionnel</b>		Aamidon, gomme de xanthane
<b>Réticulé ou tridimensionnel</b>		Gomme de xanthane réticulé

**Tableau II-1:** Représentation schématique des structures de polymères. [22]

## Chapitre II: Polymères

---

Il y a une possibilité infinie dans les conformations structurales des polymères, certaines d'elles et qui affectent les performances des polymères sont :

Le type du monomère ou des monomères ;

La masse moléculaire ;

Le type et l'abondance de la modification chimique sur le polymère ;

Nombre de groupes ramifiés ou réticulés dans la chaîne du polymère.

Les polymères en fluides de forage peuvent être classés en trois manières, ils peuvent être classés selon leur chimie, en tant qu'anionique ou non-anionique, ils peuvent être classés par leur fonction telle que des additifs viscosifiant ou réducteur de filtrat, ou ils peuvent être classés tout simplement par leur origine naturel, naturel modifiés ou synthétique.

### **II-3 Généralités sur les polymères hydrosolubles**

#### **II-3-1 Définitions et Généralités**

La plupart des polymères sont insolubles dans l'eau, pour des raisons évidentes, concernant leurs applications. Il existe cependant une catégorie de polymères qui sont hydrosolubles.

Les polymères hydrosolubles sont classés généralement en trois groupes suivant leur origine c'est-à-dire :

- Naturelle
- Semi-synthétique (naturelle avec transformation).
- Synthétique

Tout d'abord, les polymères d'origine naturelle : ce sont les polysaccharides comme l'amidon, la gomme arabique, les gommés extraites des graines (aguar, caroube), des algues (carrhaghénanes, alginates), des microbes (xanthane) et les protéines telles que l'albumine, la caséine et le glutène. Certains polymères sont semi-synthétiques, c'est le cas par exemple des dérivés de l'amidon. Enfin, il existe des polymères hydrosolubles purement synthétiques qui peuvent être des polymères non-ioniques ou des polyélectrolytes possédant des groupes ionisables leur donnant un caractère anionique ou cationique en solution aqueuse.

### II-3-2 L'hydrosolubilité

De par ses propriétés, l'eau est un solvant très différent de tous les solvants organiques communs. Tout d'abord, l'eau possède une constante diélectrique élevée  $\epsilon_r = 78,54$ , contre 4,6 pour le benzène et 32,6 pour le méthanol. La force électrostatique existant entre des ions de charges opposées étant inversement proportionnels à  $\epsilon_r$ , l'eau est un très bon solvant pour dissoudre les ions. D'autre part, sa forte entropie de vaporisation  $DS_{\text{vap}} = 109,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  comparée à celle des autres liquides (souvent proche de  $85 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ), fait de l'eau un liquide très structuré grâce aux liaisons hydrogènes qui existent entre les molécules d'eau. L'introduction d'un soluté modifie cette structure très ordonnée. Les solutés hydrophiles nonioniques comme les sucres forment avec l'eau des liaisons hydrogènes. Avec de simples solutés ioniques tel que  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ou encore  $\text{SO}_4^{2-}$ , les molécules d'eau s'orientent autour des ions grâce à des interactions ion-dipôle.

Les solutés hydrophobes tels que les alcanes forment des régions d'immiscibilité autour desquelles les molécules d'eau s'orientent et sont liées par des liaisons hydrogènes.

Pour qu'un polymère soit hydrosoluble, il doit posséder des groupements polaires ou ionisables tels que  $-\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{O}-\text{H}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$

(**Figure II 1**).

En général, il possède aussi des groupements hydrophobes ou une chaîne principale essentiellement hydrophobe. C'est pourquoi les conséquences de l'introduction d'un polymère dans l'eau sont extrêmement complexes et dépendent étroitement des conditions expérimentales (pH, concentration du polymère, température).



### II-3-2-3 La température :

La plupart des polymères en solution dans un solvant organique sont solubles au-dessus de la température supérieure de solubilité et deviennent insolubles quand ils sont refroidis.

Par contre, les polymères hydrosolubles possèdent une température inférieure critique de solubilité (*LCTS* : *lower critical solution temperature*) qui est difficilement accessible par l'expérience et au-dessus de laquelle ils ne sont plus solubles. La température inférieure critique de solubilité est atteinte en raison de l'effet de la température sur la structure de l'eau. L'effet hydrophobe intervient et les liaisons hydrogènes sont rompues.

### II-3-2-4 Les cosolutés :

la présence de cosolutés peut parfois entraîner une séparation de phase.

### II-3-2-5 Le pH :

la modification du pH de la solution aqueuse peut provoquer une séparation de phase.

La poly(N-vinylpyrrolidone) (PVP) par exemple, à  $\text{pH} > 12,7$  devient insoluble et précipite sous forme de sel [23].

La nature des groupements fonctionnels, leur masse molaire, la composition et la structure du polymère (linéaire, branché ou en étoile) ainsi que l'équilibre hydrophile/hydrophobe sont responsables des propriétés du polymère.

## II-3-3 Principaux polymères hydrosolubles synthétiques

Les polymères hydrosolubles synthétiques sont divisés en trois catégories :

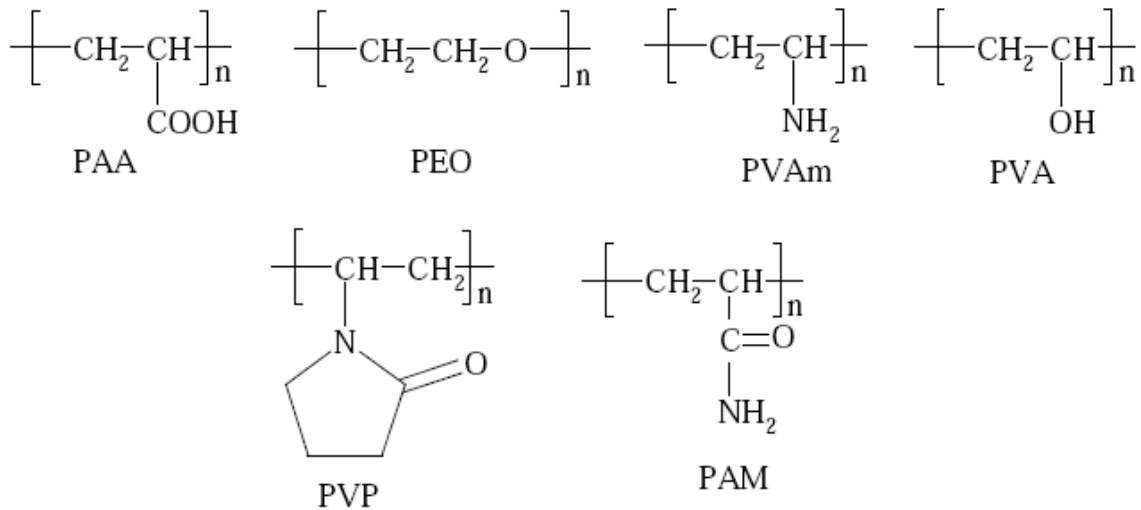
- Polymères hydrosolubles non-ioniques
- Les polyélectrolytes
- Polymères hydrosolubles amphotères

Voici un certain nombre de polymères hydrosolubles non-ioniques : les polymères acryliques, les polyéthers, les polymères vinyliques et les polyimines. Leur hydrosolubilité est directement liée à la présence d'un grand nombre de groupements polaires ou de liaisons hydrogènes par unité répétitive.

Quelques exemples de polymères hydrosolubles non-ioniques :

- Poly (acrylamide), PAM
- Poly (acide acrylique), PAA
- Poly (oxyde d'éthylène), PEO
- Poly (alcool vinylique), PVA
- Poly (N-vinyl pyrrolidone), PVP

· Poly (vinyl amine), PVAm



**Figure II-2** : Structures de polymères hydrosolubles synthétiques.

### II-4 Les polymères dans le fluide de forage

#### II-4-1 La gomme de Xanthane (Xanthane)

Le Xanthane est un biopolymère obtenu par fermentation microbienne de *xanthomascampestris*, il s'agit d'un polysaccharide de masse molaire autour de 1 106 g/mol et il est considéré comme un polyélectrolyte rigide [Zirnsak et al., 1998].

Cela limite sa capacité à adopter certaines configurations. Cette rigidité lui procure une résistance à la dégradation mécanique et le maintien de la viscosité dans les gisements même si la salinité est élevée [Kohler et al., 1980]. En revanche le xanthane présente des inconvénients qui limitent son efficacité : colmatage des milieux poreux, dégradation thermique et microbienne.

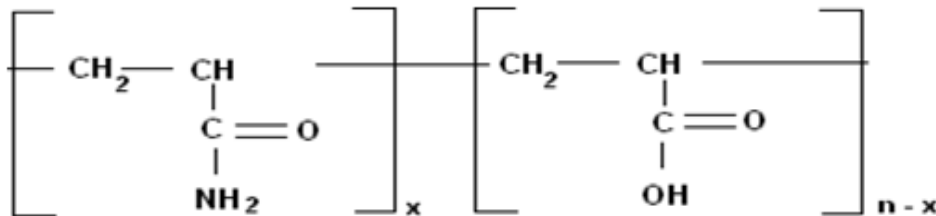
#### II-4-2 La carboxyméthylcellulose (CMC) et PAC

Depuis 1947 le Carboxyméthylecellulose (CMC) a été employé dans divers fluides de forage à base d'eau comme réducteur de filtrat ou comme viscosifiant. La molécule de base a été synthétisée en 1930 en Allemagne durant la première guerre mondiale [24]. Au commencement la CMC a été employé pour stabiliser les boues à base d'eau chargée avec des particules d'argile.

La CMC est un polymère linéaire de cellulose d'éther, anionique et biodégradable. Il est un des plus souples des hydrocolloïdes hydrosolubles et a un certain nombre de propriétés importantes comprenant la solubilité, la rhéologie, l'adsorption sur des surfaces, etc.

### II-4-3 Le polyacrylamide partiellement hydrolysé PHPA

Le polyacrylamide (PAM) dans sa forme partiellement hydrolysé (PHPA), a été employé dans le domaine d'exploitation pétrolière bien plus fréquemment que la gomme de xanthane. Le PHPA est un polymère de haut poids moléculaire, de nature anionique, de la famille des polyacrylamides, formé de chaînes linéaires de monomères d'acrylamide dont certains ont été hydrolysés, comme il est présenté sur la figure III.5. Le degré d'hydrolyse peut être établi par titration potentiométrique. Le polyacrylamide et un nombre de ses copolymères ont été employés dans plusieurs parties de l'industrie pétrolière ; comme inhibiteur dans les fluides de forage [25].



**Figure II-3:** Structure chimique du polyacrylamide partiellement hydrolysé et sa forme de sel de sodium correspondante. [25]

### II-4-5 Les silicates de sodium

Les silicates solubles sont fabriqués en fondant le sable ( $\text{SiO}_2$ ) avec du carbonate de sodium ou de potassium ( $\text{K}_2 \text{CO}_3$  ou  $\text{Na}_2 \text{CO}_3$ ) dans un four à 1100-1200 °C et puis la dissolution du verre en utilisant la vapeur à haute pression tout en formant un espace libre, le liquide légèrement visqueux connu sous le nom de " verre soluble" est produit.

Le silicate liquide est la forme commerciale la plus populaire de silicates solubles utilisés en fluides de forage.

### II-4-6 Les Glycols

Dans le domaine du forage, PG (polyglycol) ou PEG (polyéthylène glycol) désigne souvent un ensemble de composés à base de glycol ou de glycérol. La première référence relative à l'utilisation du glycol (ou glycérol) dans le domaine des fluides de forage est donnée par Canon en 1940 pour le contrôle du gonflement des argiles. Actuellement, les (Poly-) glycérols et les (poly-) glycols généralement notés simplement glycérols et glycols

s ont largement utilisés pour le forage des argiles (**Chenevert, 1989; Perricone et al. 1989 ; Cliffe et al. 1995**).

### **II-5 Propriétés et applications**

Les polymères hydrosolubles peuvent être utilisés comme matériaux pour super absorbant, solubles emballage, lentilles de contact souples, etc. , mais la plupart des applications découlent de leurs propriétés dans solution, en particulier de leur capacité à modifier la rhéologie d'un milieu aqueux et adsorber de la solution sur les particules ou les surfaces. les polymères à base d'acrylamide (AA) largement utilisés dans ces applications. Certains Les classes spécifiques des AA sont également utiles dans les opérations pétrolières agents de contrôle pour la récupération améliorée du pétrole. Fabrication de papier, mini ng et traitement de l'eau les processus bénéficient également de façon significative des capacités de floculation des AA polymères pour contrôler les concentrations de solutés en suspension aqueuse suspensions. [26]

### **II-6 Rhéologie**

#### **II-6-1 Historique**

Rhéologie : Mot crée au Etats-Unis en1929 par Eugène Cook BINGHAM (1878-1945).L'émergence de la rhéologie est liée à l'épanouissement des polymères et bien sûr à la construction des premiers rhéomètres.

#### **II-6-2 Définition de la rhéologie**

La rhéologie est une branche de la physique qui étudie l'écoulement ou la déformation des corps sou l'effet des contraintes, compte tenu de la vitesse d'application de ces contraintes ou plus généralement de leur variation au cours du temps. [27]

#### **II-6-3 Détermination de la viscosité**

Une viscosité maximale améliore la mise en suspension des déblais et réduit l'infiltration tandis qu'une faible viscosité facilite le pompage du fluide, améliore la lubrification et réduit les pertes de charges, accélérant ainsi l'avancement du forage.

##### **II-6-3-1 La viscosité apparente**

Il s'agit de la viscosité vraie de la boue de forage, toutefois de tels fluides étant non newtoniens, leur viscosité dépend de la vitesse d'écoulement.

$V_a = L600 / 2$  (viscosité apparente en Cp).

### II-6-3-2 La viscosité plastique

C'est une contrainte à l'écoulement, cette grandeur physique est importante pour le calcul des pertes de charge, elle dépend avant tout de la teneur en solide de la boue, elle caractérise les fluides non newtoniens.

$VP = L600 - L300$  (viscosité plastique en Cp). [28]

### II-6-3-3 Yield point

La contrainte seuil d'une boue de forage est dû aux interactions physico-chimique existant entre les particules actives de la suspension, elle dépend également de la teneur de ce type de solide, c'est-à-dire la valeur pour laquelle la boue de forage peut nettoyer complètement le puits (l'annulaire est vide des déblais). Elle s'exprime généralement en Pascal (Pa) ou en Livre par cent pieds carrés (lbs/100 ft<sup>2</sup>)

$YP = (VA - VP) * 2$  ..... [29]

# PARTIE PRATIQUE

# CHAPITRE III

### Objectif

Ce travail consiste en l'élaboration des différentes formulations à base des polymères hydrosolubles comme le polyacrylamide modifié par l'incorporation des différents additifs.

L'objectif est donc de mettre en évidence notamment les effets de différentes concentrations des additifs sur le comportement des mélanges lors de ses applications dans les boues de forage.

### III-1 Polymère A

**Tableau III-1 :**Caractéristiques du polymère A.

Nom du produit	M-1 PAC*
Poids moléculaire	982.4 g/mol
Etat physique	Solide
Aspect	Granules poudre
Couleur	Blanc
Solubilité	Soluble dans l'eau
Densité apparente	400-800 kg/m <sup>3</sup>
Température de décomposition	250 C
Persistance et dégradabilité	Produit est Biodegradable



**Figure III-1 :**PAM sous forme poudre.

### III -2 Polymère B (PHPA)



**Figure III-2 :** PHPA sous forme liquide.

Les polymères de polyacrylamide partiellement hydrolysé (PHPA) sont synthétiques, anioniques, des copolymères d'acrylamide/de sodium et d'acrylate. Ces polymères ont été utilisés avec succès dans le monde entier aidé au maintien de la stabilité du forage en encapsulant ou en entourant des schistes hydratables.

Cet effet d'encapsulation peut également contribuer à réduire les coûts globaux de forage en réduisant la tendance des déblais forés à se disperser dans l'anneau. Cela favorise l'augmentation de l'efficacité du contrôle des solides, réduction des pertes de temps.

Le PHPA est également utilisé comme floculant de forage en eau claire.

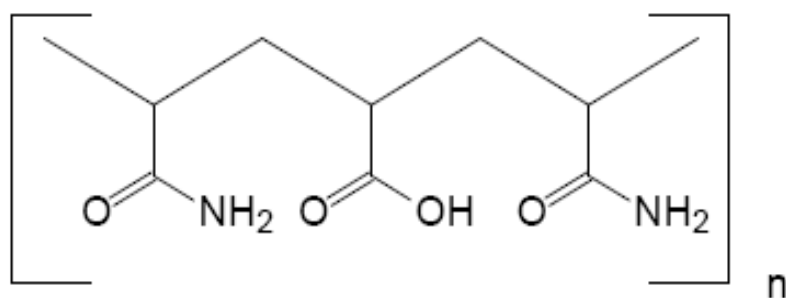
Lapolymérisation des monomères d'acrylamide dans l'acide acrylique donne le PHPA.

L'acide convertit une partie des amides sur la chaîne acrylamide en carboxylates. Ce processus est appelé hydrolyse. Le degré d'hydrolyse conféré à une molécule de PHPA dépend de la fonction spécifique qu'il est nécessaire d'effectuer.

- Un PHPA hydrolysé à 30% contribue à la stabilité du trou;
- Une molécule hydrolysée à 10% contribue à la clarification de l'eau par floculation;
- Une molécule hydrolysée à 70% contribue au contrôle de la filtration.

La structure de PHPA est généralement linéaire bien que la réticulation soit possible.

Poids moléculaires varient mais sont généralement extrêmement élevés.



**Figure III-3 :** Formule de PHPA.

### III-3 Formulation

4 solutions de polyacrylamide (PAM) (A, A', A1, A2) ont été préparées par la dilution de polyacrylamide dans l'eau distillée (H<sub>2</sub>O) avec différentes concentrations selon le tableau suivant :

**Tableau III-2 :** Formulations de PAM diluées dans l'eau H<sub>2</sub>O

Formulation	A	A'	A1	A2
PAM (%)	0.6	1.2	2	3
H <sub>2</sub> O (ml)	1000			

Les quatre solutions sont caractérisées par un rhéomètre à la température ambiante pour étudier ses comportements. La solution A2 a présenté le comportement pseudo-plastique.

Des différentes formulations ont été préparées par la modification de la solution A2 par l'incorporation de deux types de sel KCl et NaCl avec des différentes concentrations et températures T (ambiante, 40°C, 60°C) selon les tableaux suivants :

**Tableau III-3 :** Formulations de PAM modifiées par KCl

Formulation	K1	K2	K3
KCl (%)	1	3	5

**Tableau III-4 :** Formulations de PAM modifiées par NaCl

Formulation	N1	N2	N3
NaCl (%)	1	3	5

## Chapitre III: Matériels et Méthodes.

Aussi ses différentes formulations ont préparées par la modification de la solution A2 par l'incorporation de la bentonite avec des différentes concentrations et températures (T ambiante, 40°C, 60°C) selon les tableaux suivants :

**Tableau III-4:** Formulations de PAM modifiées par la bentonite

<b>Formulation</b>	<b>B1</b>	<b>B2</b>	<b>B3</b>
<b>La bentonite (g)</b>	<b>10</b>	<b>20</b>	<b>30</b>
<b>H<sub>2</sub>O (ml)</b>		<b>500</b>	

3 solutions de polyacrylamide (PHPA) (F0.5, F1, F3) ont été préparées par la dilution de polyacrylamide dans l'eau distillée (H<sub>2</sub>O) avec différentes concentrations selon le tableau suivant :

**Tableau III-5 :** Formulations de PHPA diluées dans l'eau H<sub>2</sub>O

<b>Formulation</b>	<b>F 0,5</b>	<b>F1</b>	<b>F3</b>
<b>PHPA (ml)</b>	<b>0.75</b>	<b>1.5</b>	<b>4.5</b>
<b>H<sub>2</sub>O (ml)</b>		<b>150</b>	

### III-4 Equipements et Testes

#### III-4-1 Viscosimètre modèle 900

Le viscosimètre modèle 900 est un véritable viscosimètre à champ coaxial de rotation de cylindre de Couette, qui utilise un transducteur pour mesurer l'angle de rotation induit du bob par un échantillon de fluide. Pour un système de contrôle / acquisition entièrement automatisé adapté aux applications de recherche, le viscosimètre modèle 900 peut être connecté à un ordinateur via un port série (RS-232) en utilisant le logiciel exclusif ORCADA® basé sur Windows™ d'OFITE.

### III-4-1-1 Spécifications

- Géométrie de l'instrument: Cylindre coaxial True Couette
- Vitesses du moteur (RPM): 12 vitesses fixes (600, 300, 200, 100, 60, 30, 20, 10, 6, 3, 2 et 1);  
Plage de vitesse variable .006 - 1000
- Précision de vitesse (RPM): .001 • Plage de taux de cisaillement (sec-1): 0,01 - 1,700
- Cuvette chauffante: acier inoxydable, 150 watts, température maximale recommandée: 190 °  
F (88 ° C)
- Exigences d'alimentation: 97 - 250 Volts AC, 200 Watts, 50/60 Hz
- Dimensions (cm): 44 × 38 × 24 • Poids (kg): 8.6
- Poids d'expédition (kg): 16
- Dimensions d'expédition (cm): 56 × 38 × 24
- Configuration requise pour l'ordinateur: Port série DB-9, Windows 2000 ou plus récent.  
Résolution d'écran recommandée 1024 × 768 pixels



**Figure III- 4 :** viscosimètre modèle 900.

### III-4-2 Spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie infrarouge est une classe de spectroscopie qui traite de la région infrarouge du spectre électromagnétique. Elle recouvre une large gamme de techniques, la plus commune étant un type de spectroscopie d'absorption. Comme pour toutes

## Chapitre III: Matériels et Méthodes.

les techniques de spectroscopie, elle peut être employée pour l'identification de composés ou pour déterminer la composition d'un échantillon.

### III-4-2-1 Préparation de l'échantillon

Les échantillons liquides peuvent être placés entre deux plaques d'un sel très pur (habituellement le chlorure de sodium, ou sel de table, bien qu'un nombre important d'autres sels comme le bromure de potassium ou le fluorure de calcium soient aussi utilisés). Les plaques sont transparentes à la lumière infrarouge et n'introduisent donc pas de bandes supplémentaires dans le spectre. Cependant, comme de nombreux sels sont très solubles dans l'eau, les échantillons et agents de lavage doivent être anhydres.

Les échantillons solides peuvent être préparés de quatre manières majeures. La première d'entre elles est de broyer l'échantillon avec un agent liant (souvent du nujol) dans un mortier avec un pilon. Un film mince de ce broyat est appliqué sur les plaques et mesuré.

### III-4-3 Test de solubilité

La solubilité correspond à la quantité maximale de substance qui peut se dissoudre dans un certain volume d'eau. Pour une température donnée, la solubilité va dépendre de la structure du composé et de la nature du solvant. Les impuretés peuvent affecter considérablement la solubilité d'une substance dans l'eau.

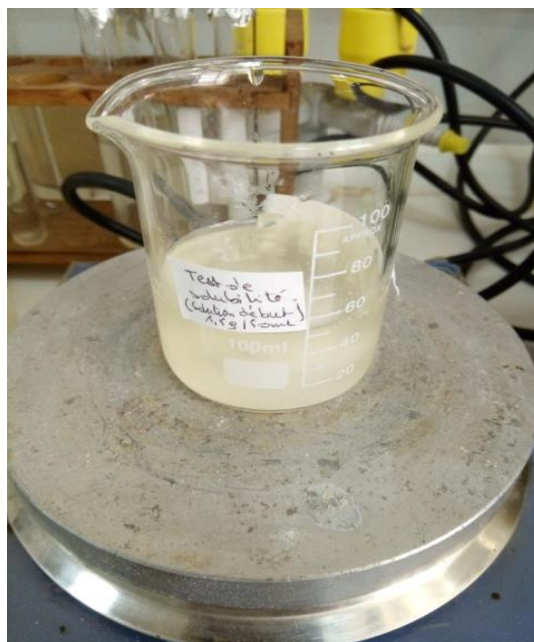


Figure III-5: Test de Solubilité.

### III-4-4 Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) Quanta produit des images agrandie d'une variété d'échantillon, atteignant des grossissements 1.000.000x, créant des images de haute

## Chapitre III: Matériels et Méthodes.

résolution dans un format numérique. Cet outil analytique et numérique important est largement utilisé, fournit une profondeur de champ exceptionnelle, permet une préparation d'échantillon minimal et de combiner la technique avec la microanalyse.

**Le Quanta 650(FEI)** a 3 modes de fonctionnement du vide pour visualiser les différents types d'échantillons. Le **High Vacuum** est le mode d'exploitation conventionnel associé à tous les microscopes électroniques analytiques. Les deux autres modes d'application sont le **Low Vacuum** et **ESEM**. Dans ces modes la colonne est sous High Vacuum et la chambre échantillon est dans une gamme de la pression de 0.1 à 40 Torr. L'un et l'autre mode peut utiliser de la vapeur d'eau à partir d'un réservoir d'eau, ou un gaz auxiliaire qui est fourni par l'utilisateur, et connecté à une entrée de gaz prévue dans ce but.

L'observation de matières dégazantes ou se chargeant fortement peut être faite en utilisant l'un de ces modes sans avoir besoin de **métalliser** l'échantillon, ce qui est commun en mode **High Vacuum**.



**Figure III- 6 :** Microscope Electronique à Balayage.

### III-4-4-1 Microanalyse (EDX)

Le Microscope Electronique à Balayage est couplé à la microanalyse EDX Energy Dispersive X ray analysis (EDX) ou Energy Dispersive spectroscopy (EDS). La microanalyse sert à déterminer la composition chimique élémentaire de l'échantillon (spectres), c'est l'impact du faisceau d'électrons sur l'échantillon qui produit des rayons X et qui sont caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon.

### III-4-5 Vieillessement des polymères

## Chapitre III: Matériels et Méthodes.

---

Le vieillissement correspond à une évolution lente et irréversible d'une ou de plusieurs propriétés du matériau à partir d'un point de référence, généralement pris dès la fin du cycle de fabrication (Verdu 1984). Cette évolution peut résulter de modifications de la structure des macromolécules qui assurent leur cohésion mécanique, de leur composition ou de sa morphologie.

Le vieillissement se traduit par une altération des propriétés fonctionnelles (aspect, résistance mécanique, etc) ou de propriétés plus spécifiques liées à une utilisation donnée (isolation électrique, perméabilité gazeuse ou liquide, protection contre le feu,...).

Les différents mécanismes responsables du vieillissement des polymères peuvent être classés en deux grandes catégories : physique ou chimique

### III-4-6pH

Le pH est une propriété chimique de la boue qui est souvent liée à sa stabilité et également à son aptitude à disperser facilement les matériaux argileux dont elle se charge au cours du forage. La détermination du pH fournit la concentration en ions  $H^+$ (ou  $OH^+$ ) libres. Les boues de forage sont généralement basiques et leur pH peut varier de 8 à 10 selon le cas [20]. PH nombre qui caractérise la concentration en ions  $H^+$ d'une solution

Si on a :

Concentration  $H^+$  = concentration  $OH^-$ , pH=7.

Concentration  $H^+$ > concentration  $OH^-$ , pH<7.

Concentration  $H^+$ < concentration  $OH^-$ , pH>7 [21].

# CHAPITRE IV

Les résultats obtenus des différents tests effectués, sont présentés et discutés dans ce chapitre. Nous avons étudié les influences de l'incorporation des différents additifs sur le comportement rhéologique et certaines propriétés de polyacrylamide.

### **IV-1 : Etude le comportement rhéologique de polyacrylamide PAM**

#### **Etude de la rhéologie de polyacrylamide PAM dilué dans l'eau**

Les figures IV-1 et IV-2 présentent respectivement la variation de la contrainte et la viscosité en fonction le taux de cisaillement des formulations de polyacrylamide dilué dans l'eau.

En observant les graphes ci-dessus, on remarque qu'une augmentation du taux de cisaillement implique une augmentation de la contrainte de cisaillement suivant la relation suivante :

$$\tau = \eta \cdot \gamma$$

Donc la relation entre le taux de cisaillement et la contrainte de cisaillement est une relation linéaire. La solution A2 a le meilleur comportement (augmentation considérable par rapport aux autres solutions). L'ajout de molécules augmente la force nécessaire et donc augmente-la contrainte [30].

L'étude de la viscosité des solutions macromoléculaires est une méthode empirique très utile pour déterminer la masse macromoléculaire des polymères. En effet, les perturbations produites sur l'écoulement d'un fluide par la de grandes molécules dissoutes dans ce dernier se traduisent par une augmentation de la viscosité du système [31,32].

Les quatre solutions ont un comportement rhéofluidifiant appelé aussi « pseudoplastique », qui est défini par la diminution de la viscosité lorsque le taux de cisaillement augmente.

La structure de la matière est orientée/déformée par le cisaillement (ex. : alignement des chaînes d'un polymère suivant la direction de la contrainte). Aux forts taux de cisaillement.

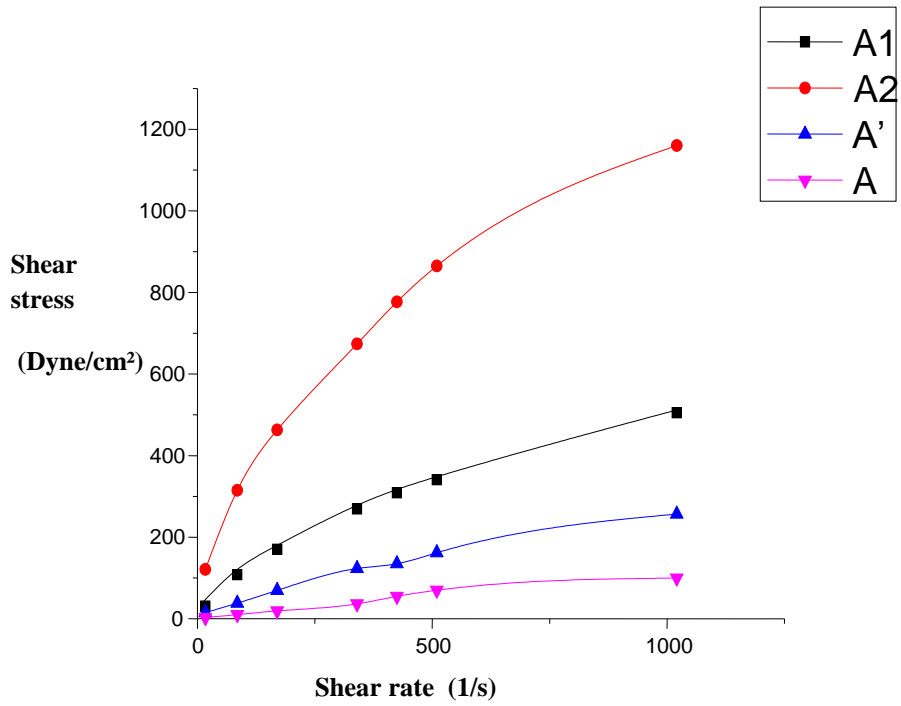


Figure IV-1: La contrainte en fonction le taux de cisaillement

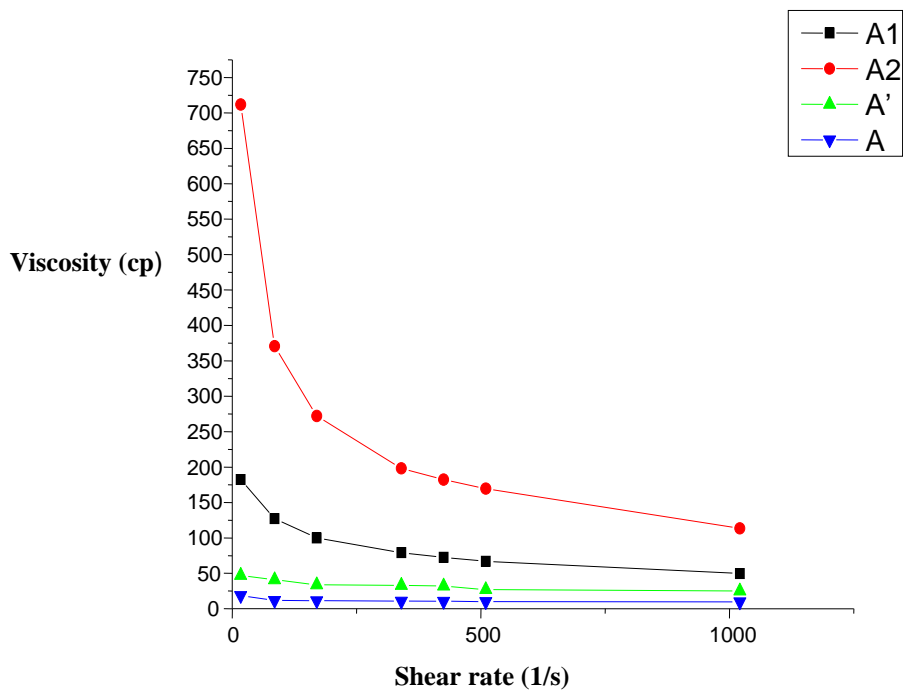


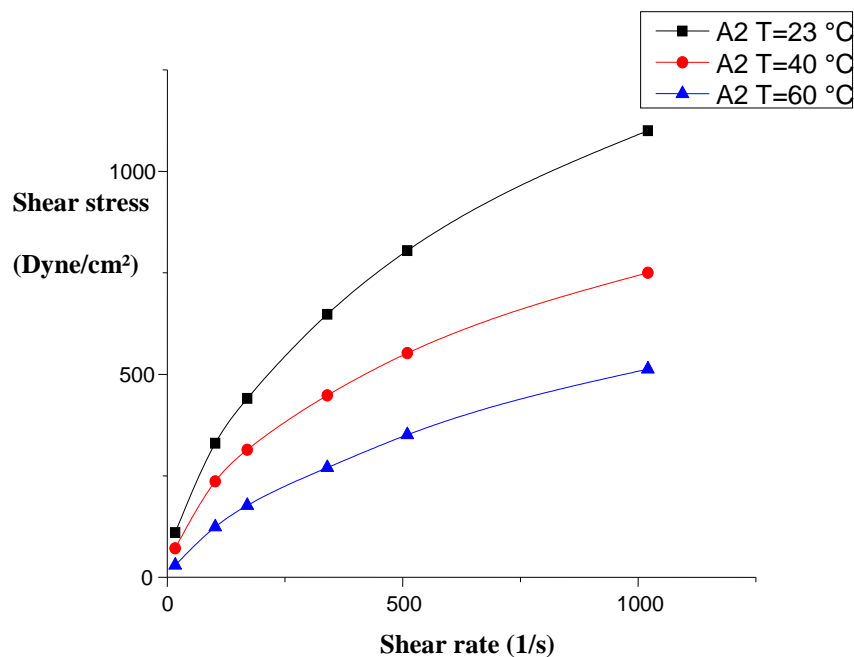
Figure IV-2: La viscosité en fonction le taux de cisaillement

### Etude l'effet de la température sur la solution A2 :

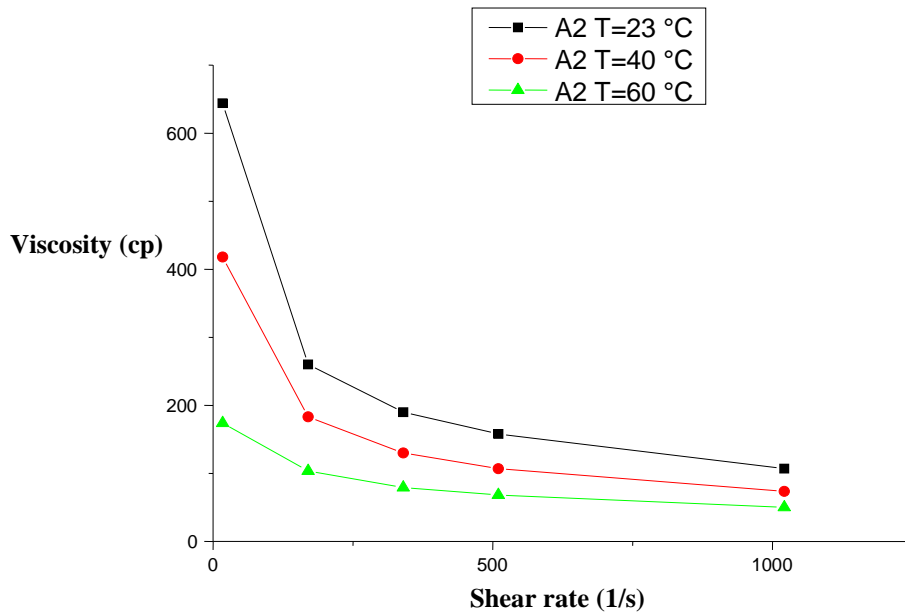
Les figures IV-3 et IV-4 présentent respectivement la variation de la contrainte et la viscosité en fonction le taux de cisaillement de la solution A2 à différentes températures.

On a constaté qu'une diminution de la contrainte de cisaillement lors d'une augmentation de température et cela est du au mouvement des molécules (agitation thermique qui s'accroît et donc augmentation de la vitesse de déplacement).

Le modèle pseudo-plastique thermo-dépendant tient compte de la variation de la viscosité en fonction du taux de cisaillement et de la température. Une augmentation de température résulte en une diminution de la viscosité du à l'augmentation de mobilité des chaînes de polymères [33].



**Figure IV-3:** La contrainte en fonction le taux de cisaillement à différentes températures.



**Figure IV-4:** La viscosité en fonction le taux de cisaillement à différentes températures.

### Etude l'effet de la concentration de KCl et la température sur la solution A2 :

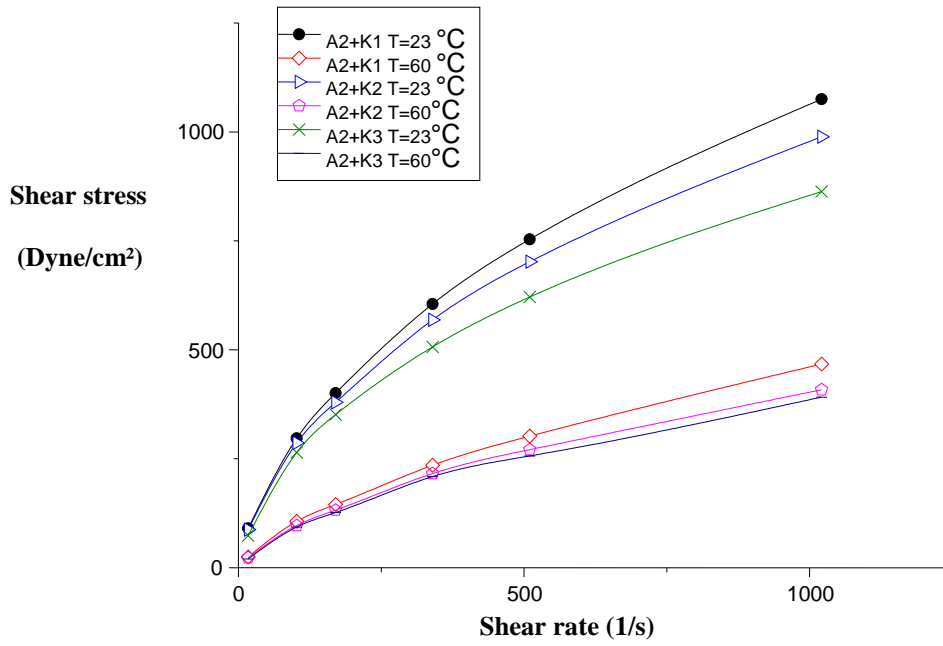
Les figures IV-5 et IV-6 présentent respectivement la variation de la contrainte et la viscosité en fonction le taux de cisaillement de la solution A2 modifiée par KCl à différentes températures.

L'augmentation de la quantité de sel utilisé résulte une diminution de la contrainte de cisaillement ce qui expliqué par l'efficacité du KCl dans ce mélange (solubilité élevée du KCl).

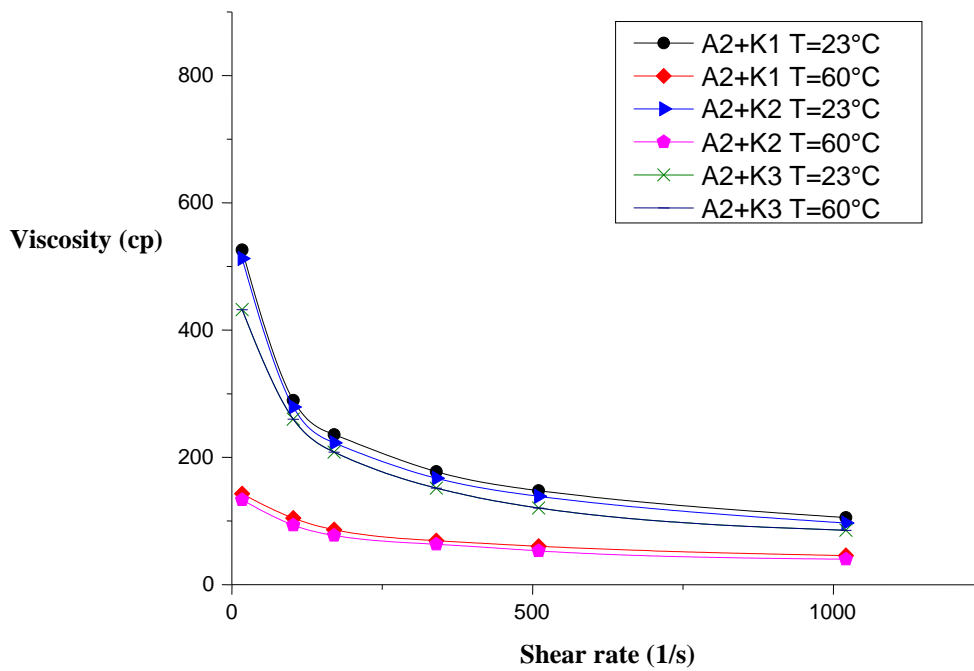
Le changement de la température entre une température ambiante et 60°C va diminuer la contrainte de cisaillement (l'élévation de la température favorise le mouvement intra moléculaire).

La dépendance très importante de la viscosité avec la température est bien illustrée par les courbes d'écoulement. C'est le cas de la grande majorité des fluides comme le sang, les shampooings, les solutions de polymères de masse moléculaire élevée, et autre. Concernant les solutions de polymères, l'interprétation de la décroissance de la viscosité est expliquée par les changements des structures moléculaires des solutions de polymères pour lesquels le fluide devient moins visqueux. [34]

L'augmentation de la quantité de sel (KCl) diminue la viscosité (diminution du seuil de viscosité). Donc l'ajout du sel va rendre le mélange moins visqueux.



**Figure IV-5:** La contrainte en fonction le taux de cisaillement à différentes températures



**Figure IV-6:** La viscosité en fonction le taux de cisaillement à différentes températures.

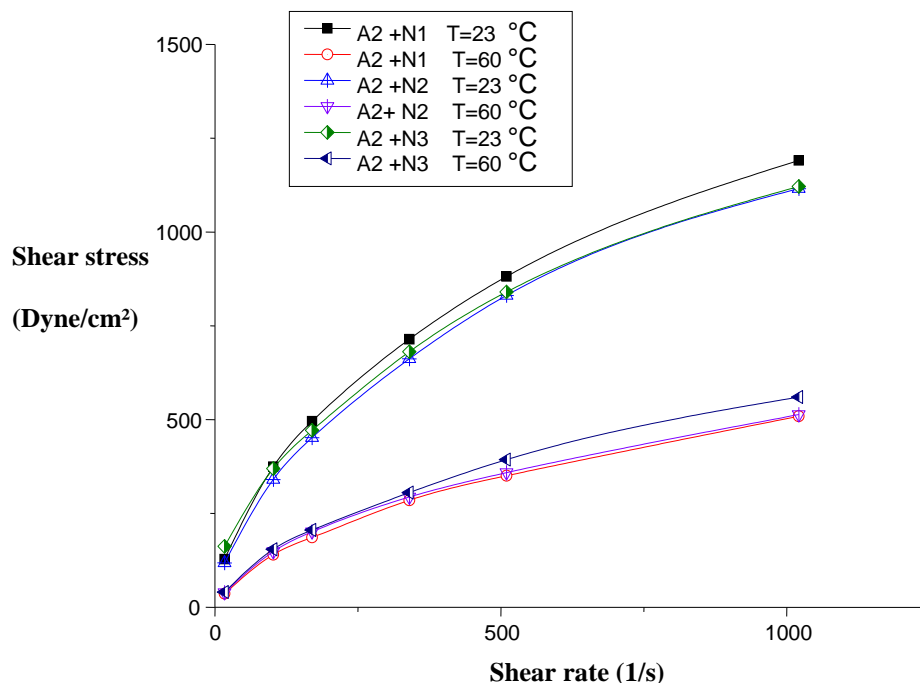
### Etude l'effet de la concentration de NaCl et la température sur la solution A2 :

Les figures IV-7 et IV-8 présentent respectivement la variation de la contrainte et la viscosité en fonction le taux de cisaillement de la solution A2 modifiée par NaCl à différentes températures.

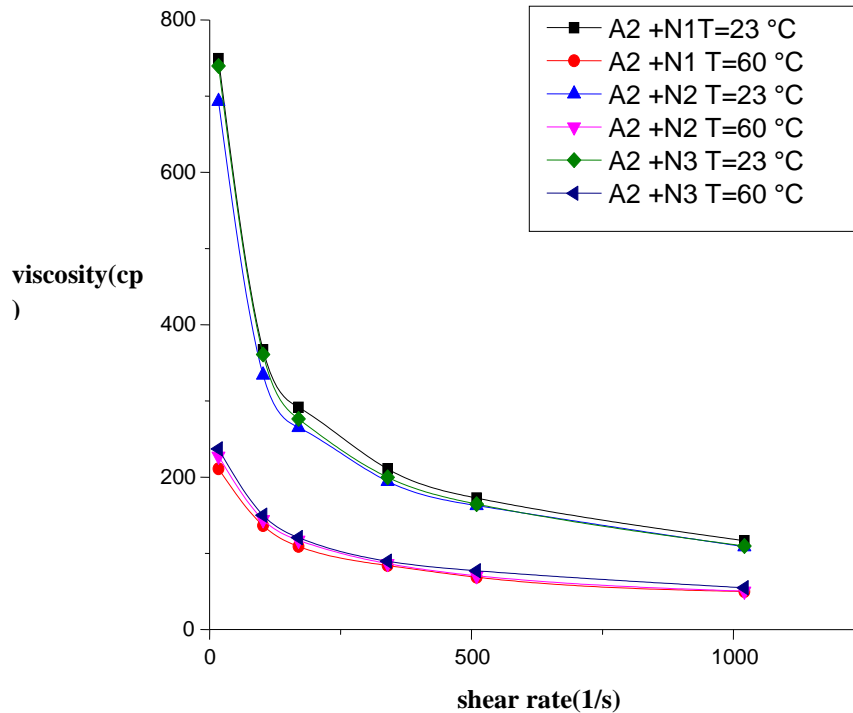
Nous remarquons néanmoins que Le même changement est aperçu dans le cas du NaCl mais avec une efficacité inférieure (petite diminution par rapport au KCl qui est plus efficace).

La variation de la température entre le début et la fin entre une température ambiante et 60°C va diminuer la contrainte de cisaillement (l'élévation de la température favorise le mouvement intra moléculaire). Par addition de sel (écranage des effets électrostatiques), le comportement de polyélectrolyte rejoint ainsi celui d'un polymère neutre. En absence de sel ajouté, la force ionique est faible et les effets électrostatiques sont importants. Cette force ionique augmente au fur et à mesure que la concentration en sel ajouté augmente et les effets d'écranage diminuent fortement l'interaction électrostatique.[35].

L'influence du NaCl est moins importante par rapport a celle du KCl ce qui est expliquée par la solubilité inférieure du NaCl et aussi que notre polymère traité contient le sodium Na dans sa composition se qui minimise son efficacité.



**Figure IV-7:** La contrainte en fonction le taux de cisaillement à différentes températures.



**Figure IV-8:** La viscosité en fonction le taux de cisaillement à différentes températures

### Etude l'effet de la bentonite sur la solution A2 :

Les figures IV-9 et IV-10 présentent respectivement la variation de la contrainte et la viscosité en fonction le taux de cisaillement de la solution A2 modifiée par la bentonite.

L'augmentation de la concentration de la bentonite (20g/l, 30g/l et 40g/l) influe sur le polymère an augmentant sa contrainte de cisaillement.

L'addition des polymères fournit l'inhibition par encapsulation; les chaînes du polymère s'adsorbent sur la surface de la formation empêchant la migration extérieure de l'eau dans la structure d'argile [36].

L'augmentation de la concentration de la bentonite (20g/l, 30g/l et 40g/l) n'influe pas la viscosité a cause de la bentonite qui est difficile a être dissoute dans notre solution concentrée en polymère (3%).

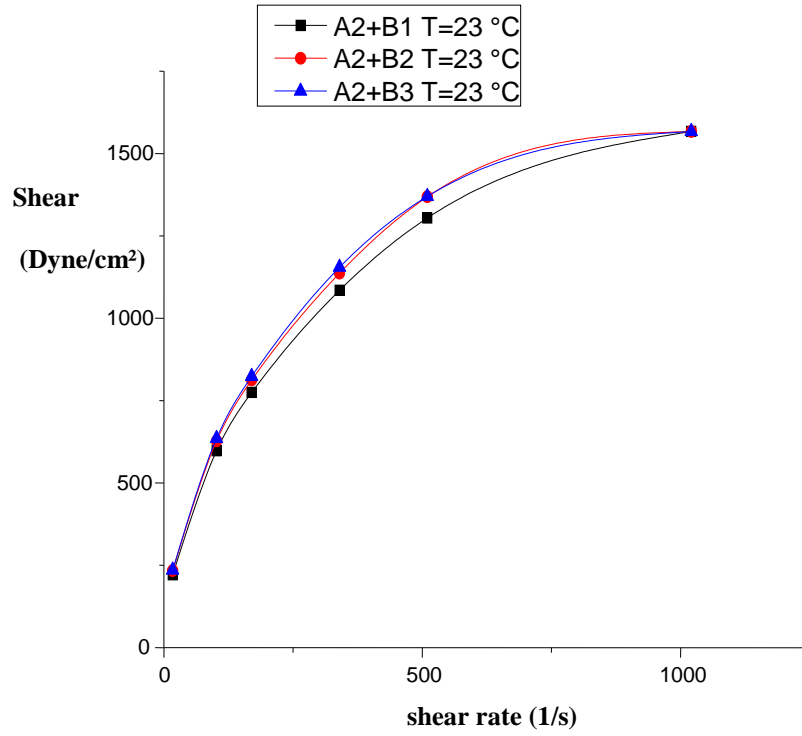


Figure IV-9 : La contrainte en fonction le taux de cisaillement

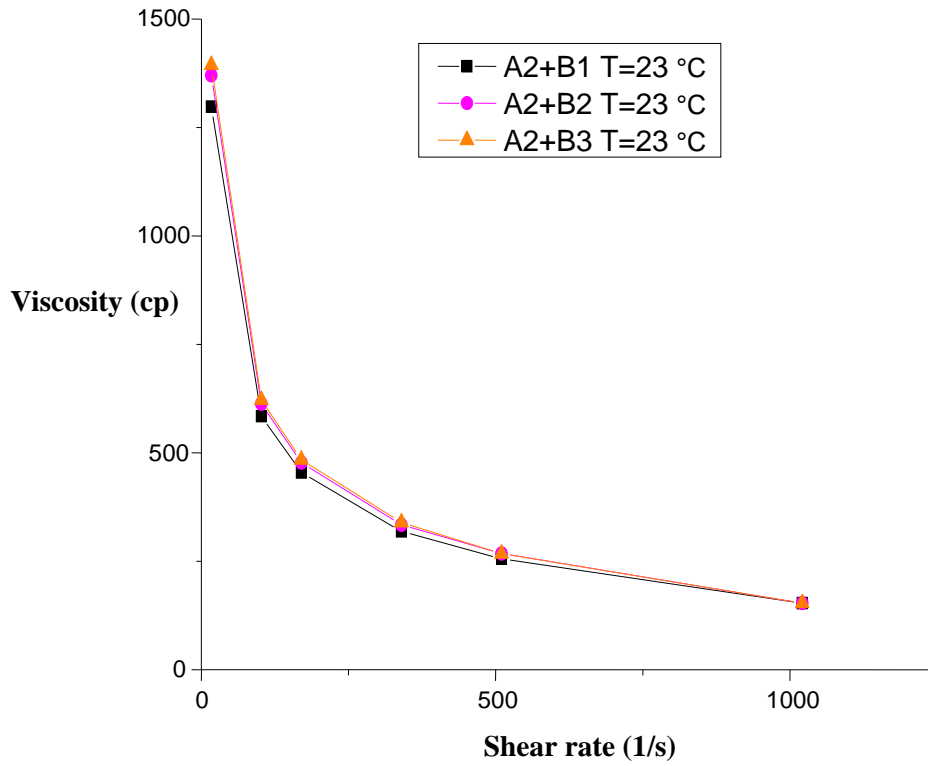


Figure IV-10 : La viscosité en fonction le taux de cisaillement

### IV-2 : Etude le comportement rhéologique de polyacrylamide PHPA

#### Le polyacrylamide PHPA

Les figures IV-11 et IV-12 présentent respectivement la variation de la contrainte et la viscosité en fonction le taux de cisaillement de polyacrylamide PHPA.

#### Rhéologie de la solution PHPA :

Pour la solution mère de PHPA l'augmentation de taux de cisaillement est proportionnelle avec la contrainte il ya u une petite inclusion quand en a augmenter la température ce type de polymère est utilise Dans le traitement de boue de forage, ce produit peut améliorer la lubrification et la stabilité de la boue pour réduire la perte d'eau, empêcher le collage efficace, augmenter l'efficacité de forage.

#### Viscosité de la solution PHPA avec variation de Température

Les trois solutions ont un comportement rhéofluidifiant appelé aussi « pseudoplastique », qui est défini par la diminution de la viscosité lorsque le taux de cisaillement augmente.

La structure de la matière est orientée/déformée par le cisaillement (ex. : alignement des chaînes d'un polymère suivant la direction de la contrainte). Aux forts taux de cisaillement.

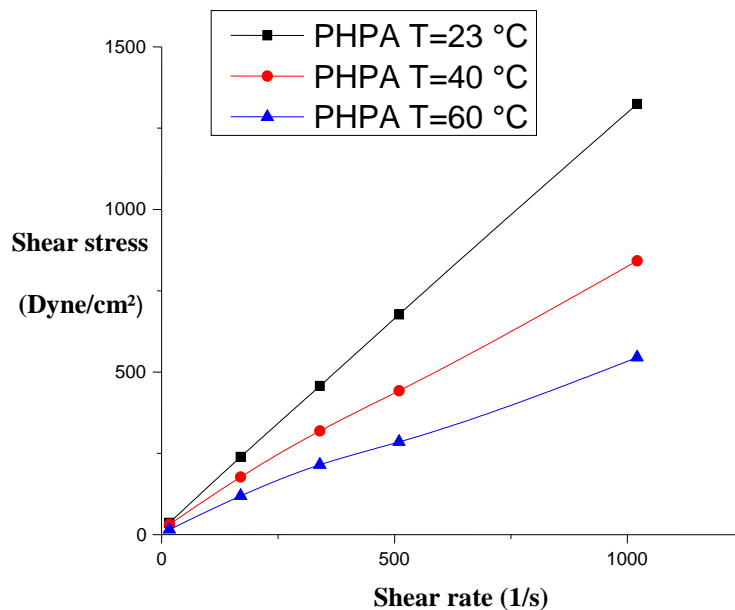
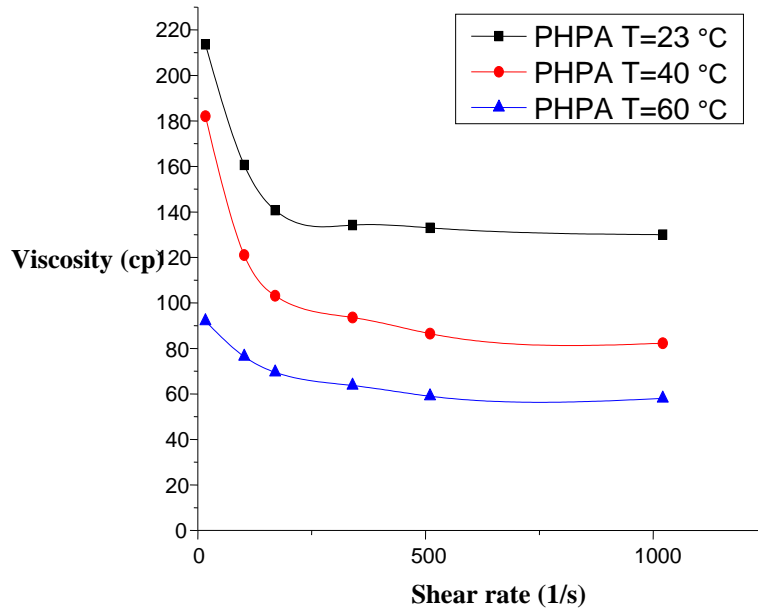


Figure IV-11 : La contrainte en fonction le taux de cisaillement à différentes températures



**Figure IV-12 :** La viscosité en fonction le taux de cisaillement à différentes températures

### **Le polyacrylamide PHPA diluée avec l'eau :**

Les figures IV-13 et IV-14 présentent respectivement la variation de la contrainte et la viscosité en fonction le taux de cisaillement de polyacrylamide PHPA diluée avec l'eau.

En observant les graphes ci-dessus, on remarque qu'une augmentation du taux de cisaillement implique une augmentation de la contrainte de cisaillement.

En augmentent la quantité de PHPA dans la solution le graph prend le comportement pseudo-plastique ces l'un des caractéristiques de ce fluide.

Les quatres solutions ont un comportement rhéofluidifiant appelé aussi « pseudoplastique », qui est défini par la diminution de la viscosité lorsque le taux de cisaillement augmente.

La structure de la matière est orientée/déformée par le cisaillement (ex. : alignement des chaînes d'un polymère suivant la direction de la contrainte). Aux forts taux de cisaillement.

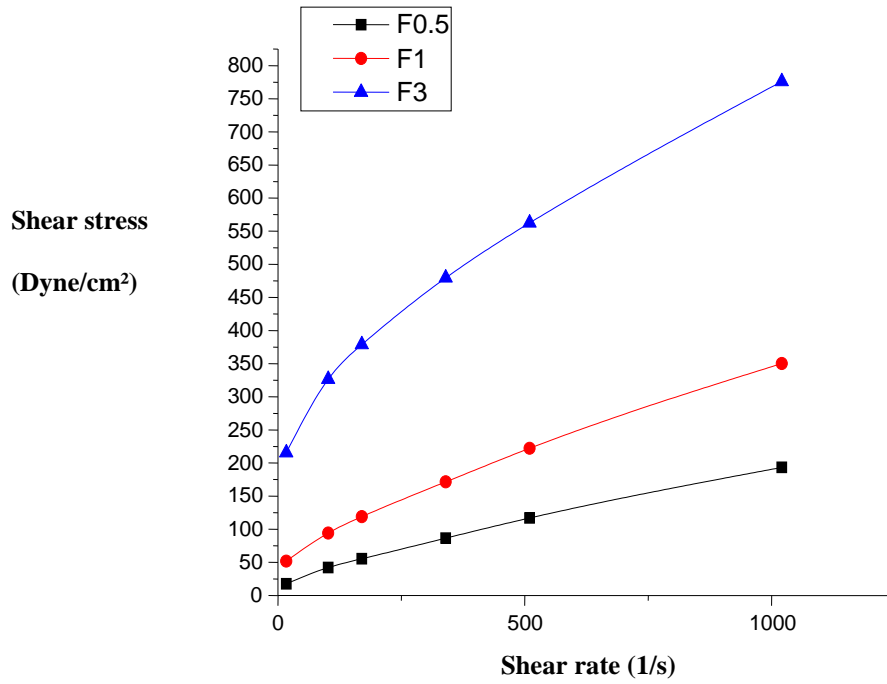


Figure IV-13 : La contrainte en fonction le taux de cisaillement

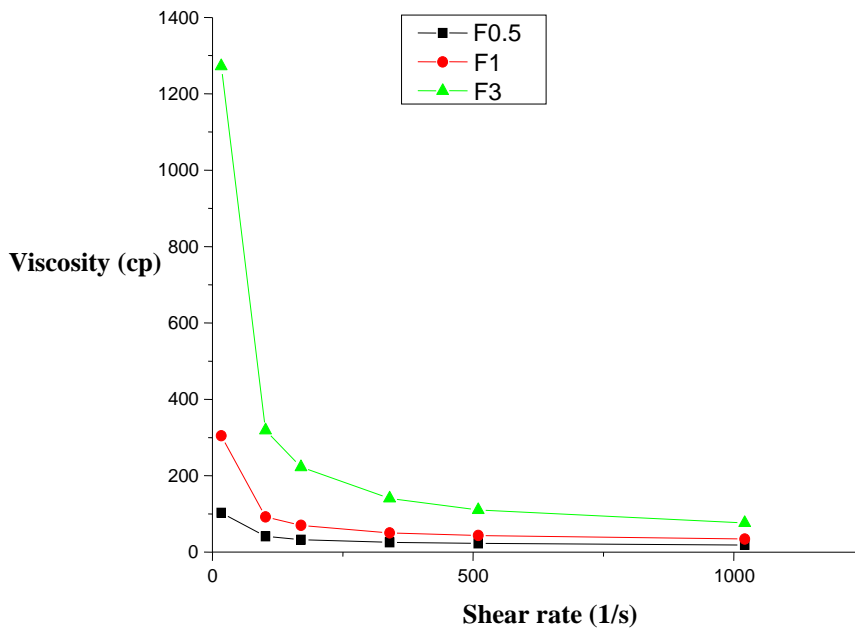
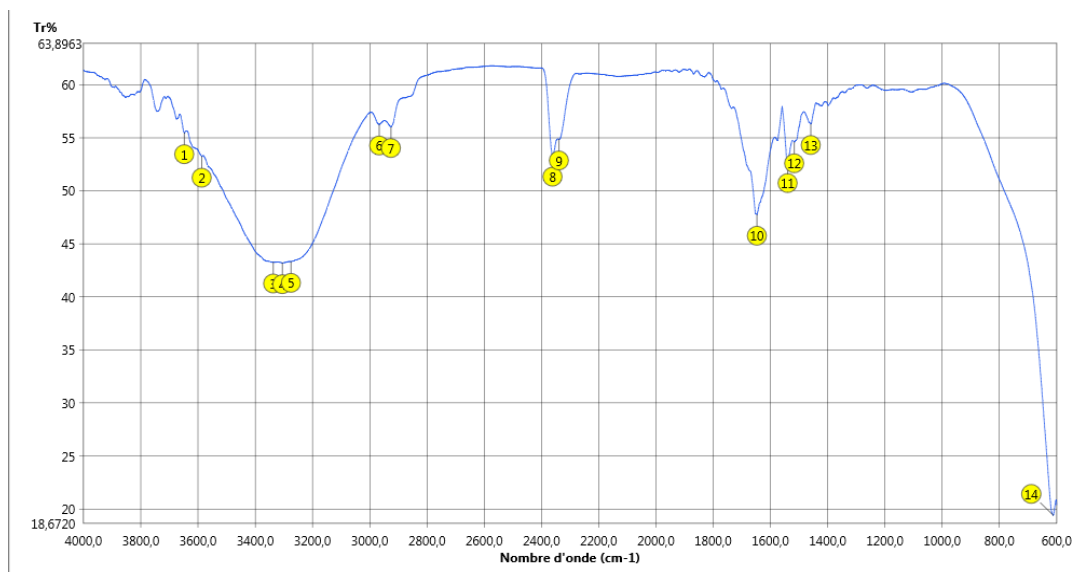


Figure IV-14: La viscosité en fonction le taux de cisaillement

## IV-3 Caractérisation structurale

### Analyse infrarouge de la solution A2

L'interprétation des différentes bandes du spectre obtenu lors de l'analyse par spectrométrie FT-IR de polyacrylamide sans aucune modification se fait à base les pics d'absorption (ou bandes, puis qu'on les présente dans des diagrammes de transmission),[37] en termes de nombres d'onde on peut extraire les types des liaisons chimiques et groupes fonctionnels présents dans la molécules .[38] et à l'aide de tables de spectres pour identifier les différentes bandes caractéristiques de ce spectre, nous avons utilisé les tables de spectres infrarouges. Le spectre infrarouge de la solution A2 (polyacrylamide dilué dans l'eau) est illustré par la **Figure IV-15**.

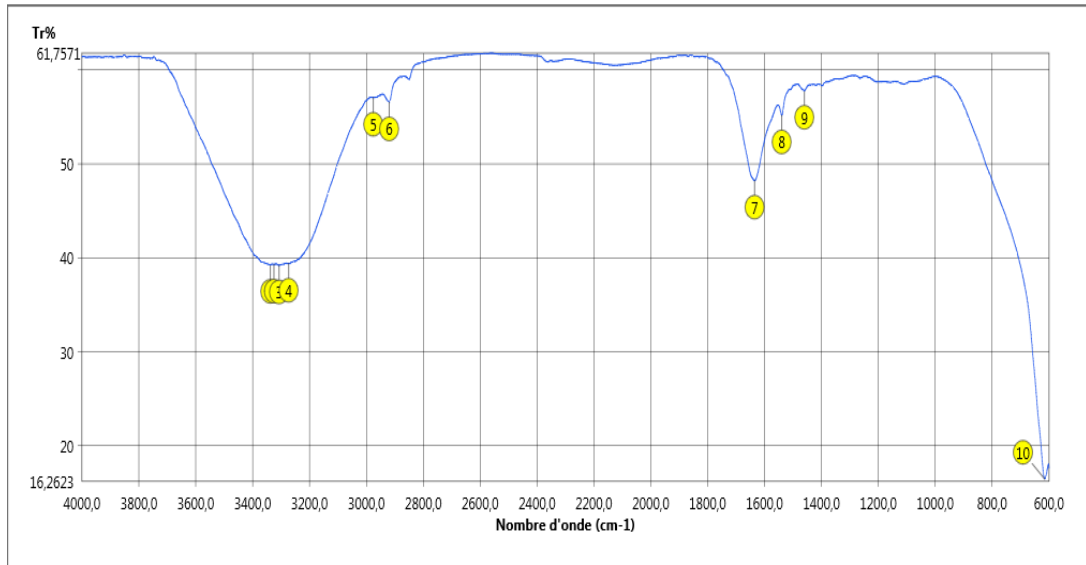


**Figure IV-15** : spectre IR de la solution A2 (PAM+eau)

**Tableau IV.1** : Principales bandes infrarouges observées dans la solution A2

Le nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	La liaison correspondante
3648-3587	O-H
3330	N-H
2900-2340	C-N
1647	C=O
1540-1517	N-O
1459	C-C
612	C-H

### Analyse infrarouge de la solution A2 veillé dans une étuve à 110 °C pendant 5jours



**Figure IV-16** : spectre IR de la solution PAM(A2) après 5 jours dans une étuve a 110 °C.

**Tableau IV.2** : Principales bandes infrarouges observées dans la solution A2 veillé

Le nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	La liaison correspondante
3340-3270	N-H
2920	C-N
1635	C=O
1460	C-C
615	C-H

Suite à la comparaison des deux spectres et les tableaux, on a remarqué la disparition de quelques pics correspondants aux liaisons : O-H, N-H (autour de 2300 cm<sup>-1</sup>) au cours du temps et avec élévation de température (vieillessement accéléré) qui s'explique par la déshydratation (élimination d'un H et d'un groupement hydroxyle) et par conséquent la solution A2 présente une autre composition différente à cause de les effets de la température. En plus on peut conclure que le temps a un effet très important pour accélérer la réaction de vieillissement.

### IV-4 Interprétations des courbes pH en fonction du Temps

Les figures IV-17, IV-18 et IV-19 présentent respectivement la variation de pH en fonction du temps des formulations de polyacrylamide diluées dans l'eau et modifiées par KCl et NaCl.

On a constaté que :

- La concentration du polymère dans la solution influe sur le pH d'eau. Plus la concentration augmente, le pH diminue mais après 48 h il devient constant.
- La variation de la concentration de KCl influe sur le pH de la solution mais après 48 h les solutions se stabilisent.
- L'influence de NaCl sur la solution est moins importante par rapport à KCl à cause de la présence des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ .

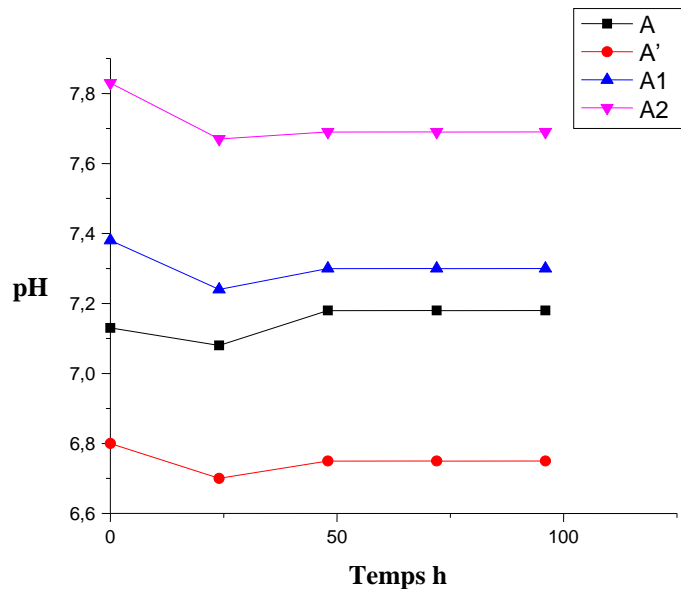


Figure IV-17: pH en fonction du temps.

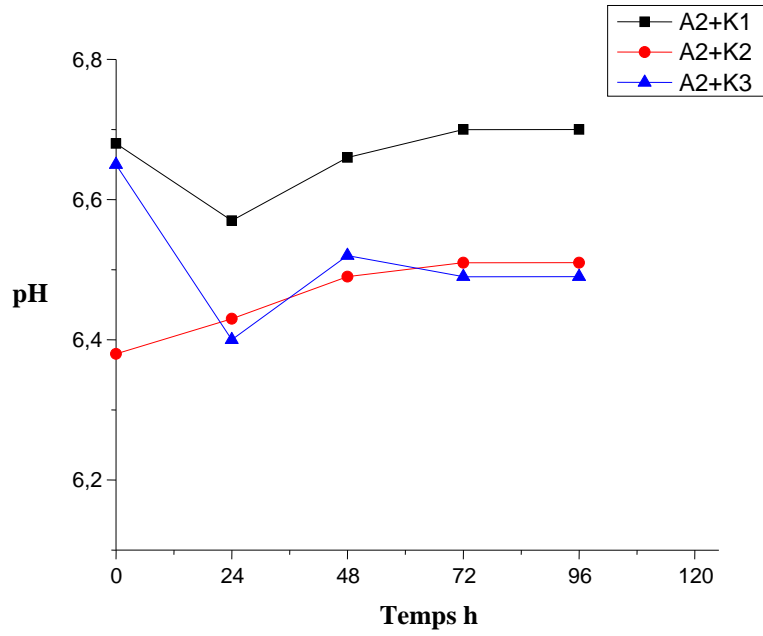


Figure IV-18: pH en fonction du temps.

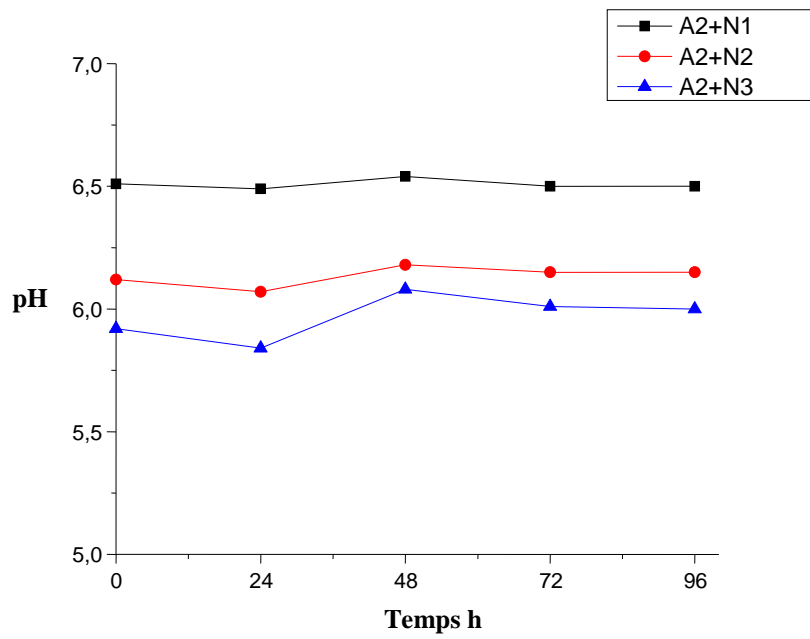


Figure IV-19: pH en fonction du temps.

### IV-5 Test de vieillissement

Le test de vieillissement consiste à faire vieillir le polymère (PAM et PHPA) dans des conditions contrôlées de température et du temps. Le test a été effectué à l'aide d'une étuve pendant 15 jrs avec augmentation de température de 110 à 150°C. Les observations et les commentaires sont résumés ci-dessous :



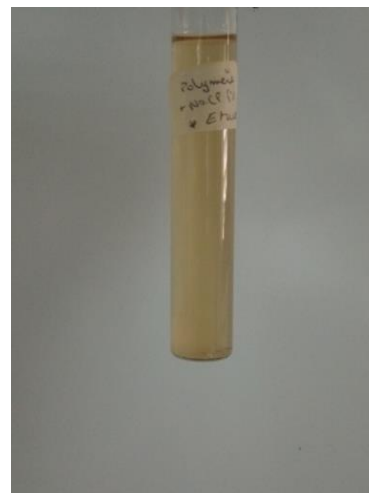
Solution PAM(A2) avant le test de vieillissement, Solution transparente.



Après 96 h dans l'étuve à 110 °C.

Changement de couleur de la solution PAM vers le jaune à cause de la température.

Précipitation de polymère.



Après 120 h dans l'étuve à 110 °C.

Changement de couleur pour la solution A2 vers le jaune à cause de la température.

## Chapitre IV: Résultats et discussions



Après 48h dans l'étuve à 150 °C.

Diminution de la quantité de polymère et un changement totale de sa couleur à cause de la température qui est très élevée et aussi la présence des ions ( $\text{Na}^+$ ) est le responsable de ce changement de couleur noir.

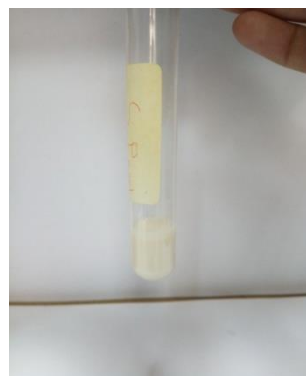


Solution PHPA avant le test de vieillissement



Après 48 h dans l'étuve à 110 °C.

Séparation de phase pour la solution PHPA à cause de la température.



Après 72 h dans l'étuve à 150 °C.

Diminution de la quantité et changement de couleur du blanc à un blanc cassée.

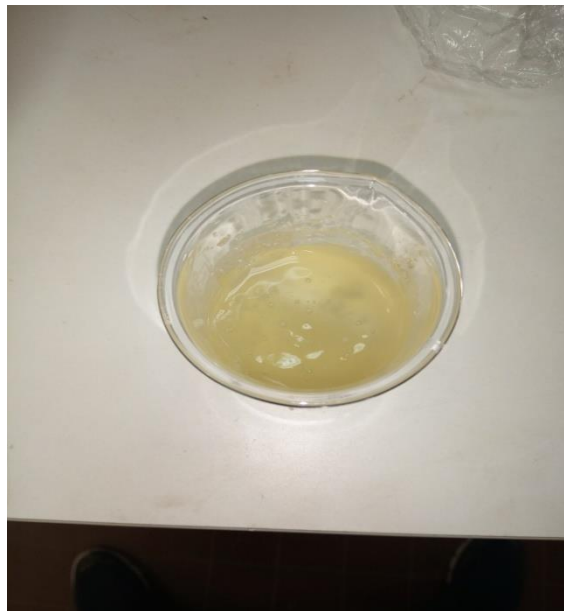
### IV-6 Test de solubilité

La solubilité est décrite comme étant la quantité maximale de substance qui peut se dissoudre dans un certain volume d'eau. Pour une température donnée, la solubilité va dépendre de la structure du composé et de la nature du solvant. Les impuretés peuvent affecter considérablement la solubilité d'une substance dans l'eau.

Dans notre expérience on a pris 50 ml du solvant (de l'eau distillée) et on rajoute 0,5g du polymère a chaque fois qu'on voit une homogénéité totale (dissolution totale du polymère).

Et on doit mélanger la solution pendant 2 heures après chaque ajout de polymère, jusqu'à l'obtention d'une solution saturée (elle ne peut plus dissoudre de soluté), la saturation est à :

$$[C_{\text{PAM}}] = 70\text{g/l}$$



**Figure IV-20:** solubilité de PAM.

# CONCLUSION

## **Conclusion générale**

Le présent travail a pour but d'élaborer des formulations à base des polymères hydrosolubles pour les applications dans les boues de forage.

Nous avons procédé à l'élaboration des différentes formulations constituées de polyacrylamide et polyacrylamide partiellement hydrolysé modifiées par deux différents types de sel et la bentonite avec des différentes concentrations et à différentes températures.

Nous nous sommes intéressés particulièrement à étudier le comportement rhéologique et l'effet d'incorporer les différents additifs sur la structure, la performance et la durabilité des formulations élaborées.

Des techniques de caractérisation ont été utilisées afin de recueillir le maximum d'informations sur les propriétés de nouvelles formulations préparées. Elles ont été examinées par le rhéomètre, le viscosimètre, l'analyse spectromètre infrarouge, le test de vieillissement et le test de solubilité.

Les tests rhéologiques ont confirmé le comportement pseudo-plastique de toutes les formulations et l'effet d'incorporer les sels et la bentonite sur le comportement et la réaction de polyacrylamide à différentes conditions comme la température.

L'analyse structurale par l'infrarouge a montré que l'augmentation de température jusqu'à 150 °C n'influe pas sur la structure de polyacrylamide.

Le test de vieillissement a montré que les différentes formulations sont stable et gardent leurs comportement jusqu'à 150 °C.

Les résultats de test de solubilité ont confirmé la quantité maximale absorbée par le polyacrylamide afin d'éviter les phénomènes d'agrégation, gélification....

# REFERENCES

[1] Yanaki, T., Norisuye, T., & Teramoto, A. "Cholesteric mesophase in aqueous solutions of a triple helical polysaccharide scleroglucan." *Polymer Journal*, 16(2), 165–17, (1984).

[2] Martins A. L, " On the Rheological Mechanisms Governing Drill-in Fluid Invasion into Reservoir Rocks" Federal University of Rio de Janeiro SPE Annual Technical Conference and Exhibition being held in Denver, Colorado, 6-8 October (2003).

[3] Dearing Harry, Simpson Jay, Huddle Doug and Steve Daniel, "Flexible Drilling Fluid Formulation and Application". AADE Drilling Fluids Conference, held at the Radisson Astrodome in Houston, Texas, April 6-7, (2004).

[4] Cobianco S., Bartsek M., Lezzi A, Previde Massara E.,Guarneri A,"New Solids free drilling fluid for low permeability reservoirs". Paper SPE6497presented at the Int.Symp.on Oilfield Chemistry, Houston, Tx, Fb. 13-16 (2001).

[5] Lipton Daniel and Burnett David B, "Comparisons of Polymers Used in Workover and Completion Fluids" Paper SPE 5872 prepared for the 46th Annual California Regional Meeting of the Society of Petroleum Engineers of AIME, to be held in Long Beach, CA., April 8-9, (1976).

[6] Technical bulletin - Kelco Oil Field Group 10920 W. Sam Houston Pkwy North, Ste 800 Houston, TX 77064 (713) 895-7575.

[7] Yeon-Tae J and Subhash S, "Analysis of Tool Joint Effects for Accurate Friction Pressure Loss Calculations," paper SPE 87182 presented at the SPE Drilling Conference, Dallas, 2-4 March (2004).

[8] DeslandesY., Marchessault, R., & Sarko, A. "Triple-helical structure of (1-3)-b-Dglucan." *Macromolecules*, 13, 1466–1471, (1980).

[9] GARCIA C., PARIGO P., « Boues de Forage», Institut Français du Pétrole (I.F.P), société des éditions Technip, 1968.

[10] Forage Rotary, « La boue de Forage », Edition Technip 1972.

[11] NGUYEN J., P., «fluide de forage », Technique d'exploitation pétrolière, le Forage Technip, 1993.

[12] RYEN CAENN, GEORGE V. CHILLINGAR, « Drilling fluids: state of the art », journal of petroleum science and engineering 14, 1996, 221-230.

[13] LANDRIOT G., « Fluide de forage », édition Technip 1968.

[14] CD de schlumberger « introduction au forage pétrolier ».

[15] DE LAMBALLERIE G., «Boue à base d'huile », Collection Colloques et Séminaires I.F.P, Edition Technip, 1969.

[16] ADAM T., BOURGOYNE Jr, et al., " Applied drilling engineering", SPE Textbook series. Vol 2. 1991, pp. 41.

[17] MICHAEL J. ECONOMIDES, et al., " Petroleum well construction", édition John wiley & sons. 1988. pp. 199 – 204.

[18] HERZHAFT B., « Les fluides de forage : un exemple de fluides complexes industriels », 36ème colloque annuel du Groupe Français de Rhéologie (GFR 2001), Marne-la-Vallée France, 10-12 octobre 2001.

[19] Y. PEYSSON, "Solid/Liquid Dispersions in Drilling and Production". Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, Vol. 59 (2004), No. 1, pp. 11-21.

[20] Swift, G., Creamer, M., Wei, X., Yocom, K. M. (1998) Macromolecule Symposium 130, 379.

[21] Huang, Y. L., Li, Q. B., Deng, X., Lu, Y. H., Liao, X. K., Hong, M. Y., Wang, Y. (2005) Process Biochemistry 40, 207.

[22] Zgola-Grzeskowiak, A., Grzeskowiak, T., Zembrzuska, J., Lukaszewski, Z. (2006) Chemosphere 64, 803.

- [23] Polyvinylpyrrolidone in "Water-soluble synthetic polymers: Properties and behavior",
- [24] RODD, A.B., DUNSTAN, D.E., BOGER, D.V., " Characterisation of xanthan gum solutions using DLS and rheology ", *Carbohydrate Polymers*, vol. 42, 159-174 (2000).
- [25] ROSNAH M.S., « Production of carboxymethylcellulose (CMC) from oil palm empty bunch (EFB) », MPOB information series, ISSN 1511-7871, june 2004.
- [26] Duval, M., Sarazin, D. (2003) *Macromolécules* 36, 1318.
- [27] D. V. Boger and K. Walters, *Rheological phenomena in focus*, Elsevier, Amsterdam (1993).
- [28] G. Couarraze et J. L. Grossiord , *Initiation a la rhéologie*, Technique et Documentation, Lavoisier, Paris (1983).
- [29] P. Coussot et C. Ancey, *Rheophysique des pates et suspensions*, EDP Sciences (1999).
- [30] T. Annable, R. Buscall, R. Ettelaie, and D. Whittlestone (1995) ICI Corporate Colloid Science Group, UK "The rheology of solutions of associating polymers: Comparison of experimental behavior with transient network theory," *J. Rheol.*, 37(4), 695-726 (1993).
- [31] Prud'Homme J, Prud'Homme RE. *Synthèse et Caractérisation des Macromolécules* Canada: Montréal; partie B: 1981.
- [32] Flory PJ. *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press 1953; [chapitre 7].
- [33] KOHL.P. (2005) « Introduction à la rhéologie », COURAZEG.G, GROSSIORD.J.L. (1991) « Initiation à la rhéologie » 2éme édition Lavorsier – Tec & doc.
- [34] S.Richardson, *J.Fluid Mech*, 1973: p. 59:707.
- [35] Foster-Miller, R.M. Formato, R.F. Kovar, P. Osenar et N. Landrau. *Membranes composites d'électrolytes à polymères solides (MEPS)*. WO9910165. 28 août 1998.

[36] M.KHODJA, J.P. Canselier, M. Galal, K. Guellil et M. Khodja « Laboratory Characterization of Shale Inhibition in Drilling” Oil and Gas Exhibition, Kuwait, Marsh 2005.

[37] George Socrates, Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts, John Wiley & Sons, 12 avril 2004, 18– p.

[38] Peter Larkin, Infrared and Raman Spectroscopy; Principles and Spectral Interpretation, Elsevier, 25 mai 2011.

# ANNEXES

Solution A1 - température ambiante =23 °C			
RPM	SHEAR RATE (1/s)	SHEAR STRESS (dyne/cm <sup>2</sup> )	VISCOSITY (cP)
10	17	31.0	182.4
50	85	108	127.1
100	170	170	100
200	340	269	79.1
250	425	309	72.5
300	510	341	67
600	1021	505	49.6

Solution A2 - température ambiante =23 °C			
RPM	SHEAR RATE (1/s)	SHEAR STRESS (dyne/cm <sup>2</sup> )	VISCOSITY (cP)
10	17	121	711.8
50	85	315	370.6
100	170	463	272
200	340	674	198.2
250	425	777	182.2
300	510	865	169.6
600	1021	1160	113.5

Solution A' - température ambiante =23 °C			
RPM	SHEAR RATE (1/s)	SHEAR STRESS (dyne/cm <sup>2</sup> )	VISCOSITY (cP)
50	85	38.4	33.7
100	170	69.5	40.9
200	340	123.1	36.2
300	510	161.8	31.7
400	680	198.7	29.2
500	851	229.4	27
600	1021	256.7	25.1

Solution A- température ambiante =23 °C			
RPM	SHEAR RATE (1/s)	SHEAR STRESS (dyne/cm <sup>2</sup> )	VISCOSITY(cP)
50	85	10.3	11.8
100	170	19.2	11.3
200	340	36.5	10.7
300	510	55	10.8
400	680	68.9	10.1
500	851	85.5	10.1
600	1021	99.9	9.8

A2 - température ambiante =23 °C			
RPM	SHEAR RATE (1/s)	SHEAR STRESS (dyne/cm <sup>2</sup> )	VISCOSITY(cP)
10	17	110	644
100	170	440.4	260.1
200	340	647.8	190
300	510	804.8	158
600	1021	1100.2	107

A2 - température = 40 c			
RPM	SHEAR RATE (1/s)	SHEAR STRESS (dyne/cm <sup>2</sup> )	VISCOSITY (cP)
10	17	71.3	418
60	102	236.2	223
100	170	314	183
200	340	448	130
300	510	552	107
600	1021	750	73.5

A2 - température =60 °C			
RPM	SHEAR RATE (1/s)	SHEAR STRESS (dyne/cm <sup>2</sup> )	VISCOSITY(cP)
10	17	29.6	174
60	102	124	122
100	170	177	103.6
200	340	270	79.2
300	510	351	68.3
600	1021	513	50.2

A2+K1 - température ambiante = 23 °C			
RPM	SHEAR RATE (1/s)	SHEAR STRESS (dyne/cm <sup>2</sup> )	VISCOSITY (cP)
10	17	90	526
60	102	297	289.6
100	170	400.3	235.7
200	340	605.2	177.6
300	510	753.5	147.6
600	1021	1075.2	105.3

A2+K1 - température = 60 °C			
RPM	SHEAR RATE (1/s)	SHEAR STRESS (dyne/cm <sup>2</sup> )	VISCOSITY (cP)
10	17	24.4	142.8
60	102	106.4	104.5
100	170	145	86.3
200	340	235.1	69.1
300	510	302	60.3
600	1021	467.4	45.8

A2+K2 - température ambiante = 23 °C			
RPM	SHEAR RATE (1/s)	SHEAR STRESS (dyne/cm <sup>2</sup> )	VISCOSITY (cP)
10	17	87.1	512.4
60	102	286.1	279
100	170	379.4	222.8
200	340	568.8	167.2
300	510	702.1	138.8
600	1021	988.8	96.7

A2 +K2 - température = 60 °C			
RPM	SHEAR RATE (1/s)	SHEAR STRESS (dyne/cm <sup>2</sup> )	VISCOSITY (cP)
10	17	22.8	133.4
60	102	96.7	93.6
100	170	132	77.3
200	340	215.8	63.3
300	510	270.8	53
600	1021	408.3	40

A2 + K3 - température ambiante = 23 °C			
RPM	SHEAR RATE (1/s)	SHEAR STRESS (dyne/cm <sup>2</sup> )	VISCOSITY (cP)
10	17	73.5	432.3
60	102	264.4	260.1
100	170	351.3	208.4
200	340	506.5	151.7
300	510	621.1	120.4
600	1021	863.1	85.6

A2 +K3 - température = 60 °C			
RPM	SHEAR RATE (1/s)	SHEAR STRESS (dyne/cm <sup>2</sup> )	VISCOSITY (cP)
10	17	20	432.3
60	102	93.3	260.1
100	170	126.5	208.4
200	340	208.9	151.7
300	510	256.5	120.4
600	1021	391.3	85.6

A2 +N1 - température ambiante = 23 °C			
RPM	SHEAR RATE (1/s)	SHEAR STRESS (dyne/cm <sup>2</sup> )	VISCOSITY (cP)
10	17	128.1	749
60	102	374.5	367
100	170	495.6	291.6
200	340	714	210.8
300	510	881.2	172.5
600	1021	1190.5	116.5

A2+ N1 - température = 60 °C			
RPM	SHEAR RATE (1/s)	SHEAR STRESS (dyne/cm <sup>2</sup> )	VISCOSITY (cP)
10	17	36	211
60	102	140	136.4
100	170	186	109
200	340	285.1	84.1
300	510	350.4	68.6
600	1021	509.2	49.8

A2 +N2 - température ambiante = 23 °C			
RPM	SHEAR RATE (1/s)	SHEAR STRESS (dyne/cm <sup>2</sup> )	VISCOSITY (cP)
10	17	118.3	693
60	102	340.3	334.1
100	170	452	265.2
200	340	661.8	194.5
300	510	831	162.6
600	1021	1115.6	108.7

A2 +N2 - température = 60 °C			
RPM	SHEAR RATE (1/s)	SHEAR STRESS (dyne/cm <sup>2</sup> )	VISCOSITY (cP)
10	17	38.9	227.5
60	102	148.2	144
100	170	201	117.1
200	340	293.7	86.5
300	510	358.5	70.5
600	1021	513.4	50.3

A2 + N3 - température = 23 °C			
RPM	SHEAR RATE (1/s)	SHEAR STRESS (dyne/cm <sup>2</sup> )	VISCOSITY (cP)
10	17	162.2	739.6
60	102	369.4	361
100	170	471.6	276.4
200	340	680.7	199.8
300	510	840.3	164.6
600	1021	1121.5	109.7

A2 +N3 - température = 60 °C			
RPM	SHEAR RATE (1/s)	SHEAR STRESS (dyne/cm <sup>2</sup> )	VISCOSITY (cP)
10	17	40.5	237.2
60	102	154.2	150
100	170	205.6	120.5
200	340	305.6	89.7
300	510	393.3	77.2
600	1021	560	54.8

B1 - température ambiante = 23 °C			
RPM	SHEAR RATE (1/s)	SHEAR STRESS (dyne/cm <sup>2</sup> )	VISCOSITY (cP)
10	17	220.8	1298
60	102	597.8	584.4
100	170	774.4	454.6
200	340	1085	318.8
300	510	1304.5	255.5
600	1021	1567.2	153.4

B2 - température ambiante = 23 °C			
RPM	SHEAR RATE (1/s)	SHEAR STRESS (dyne/cm <sup>2</sup> )	VISCOSITY (cP)
10	17	233.5	1370
60	102	627.1	613
100	170	812.6	477.2
200	340	1137	333.8
300	510	1368.5	267.8
600	1021	1567.2	153.4

B3 - température ambiante = 23 °C			
RPM	SHEAR RATE (1/s)	SHEAR STRESS (dyne/cm <sup>2</sup> )	VISCOSITY (cP)
10	17	235.4	1394.1
60	102	635	621.8
100	170	823.5	483.8
200	340	1155	339.4
300	510	1370	267.3
600	1021	1567.2	153.4

Solution PHPA - température ambiante = 23 °C			
RPM	SHEAR RATE (1/s)	SHEAR STRESS (dyne/cm <sup>2</sup> )	VISCOSITY (cP)
10	17	36.3	213.6
100	170	238.9	140.7
200	340	457	134.2
300	510	677	133
600	1021	1324	130

Solution PHPA - température = 40 °C			
RPM	SHEAR RATE (1/s)	SHEAR STRESS (dyne/cm <sup>2</sup> )	VISCOSITY (cP)
10	17	31	182
60	102	123.9	121
100	170	177	103.1
200	340	319	93.6
300	510	442.4	86.5
600	1021	842	82.3

Solution PHPA - température = 60 °C			
RPM	SHEAR RATE (1/s)	SHEAR STRESS (dyne/cm <sup>2</sup> )	VISCOSITY (cP)
10	17	15.6	92
60	102	80.2	76.4
100	170	119.3	69.5
200	340	215	63.7
300	510	285.3	59
600	1021	545.1	58

F0.5 – temperature = 23 °C			
RPM	SHEAR RATE (1/s)	SHEAR STRESS (dyne/cm <sup>2</sup> )	VISCOSITY(cP)
10	17	17.6	103
60	102	42.1	41.2
100	170	55.4	32.5
200	340	86.6	25.4
300	510	117	22.9
600	1021	193.3	18.8

F1 - température = 23 °C			
RPM	SHEAR RATE (1/s)	SHEAR STRESS (dyne/cm <sup>2</sup> )	VISCOSITE(cP)
10	17	51.9	304.6
60	102	94.2	92.2
100	170	119	69.9
200	340	171.6	50.4
300	510	222.2	43.5
600	1021	350.2	34.1

F3 - température = 23 °C			
RPM	SHEAR RATE (1/s)	SHEAR STRESS (dyne/cm <sup>2</sup> )	VISCOSITY(cP)
10	17	215.4	1272.2
60	102	326.6	319
100	170	378.7	222.6
200	340	479.5	140.7
300	510	562.5	110.3
600	1021	776	76.4

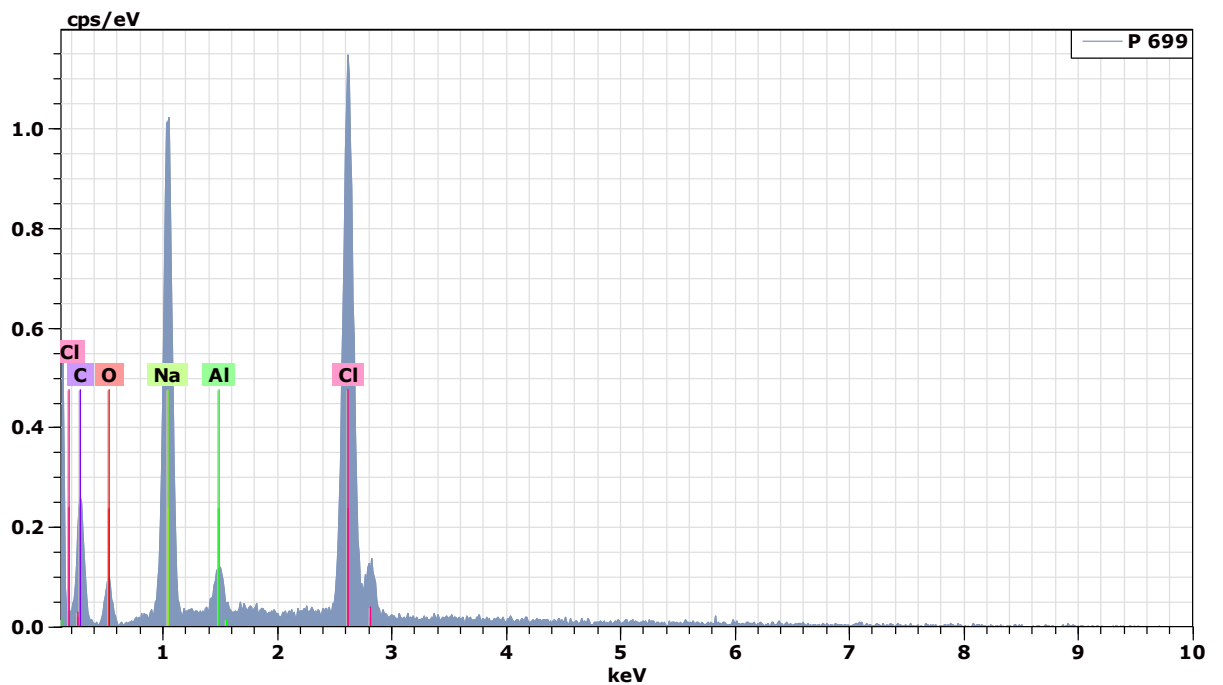
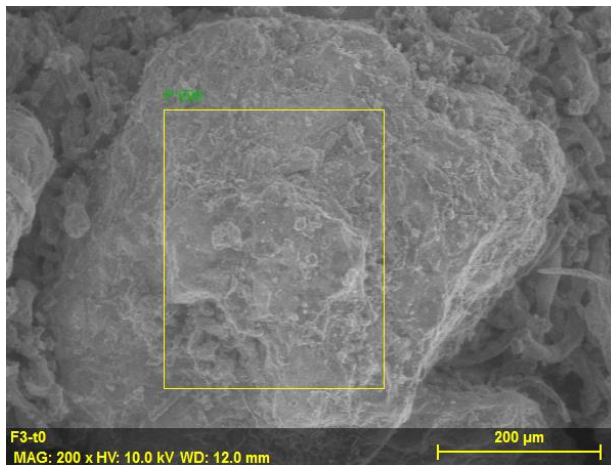
## Mesure du ph

Temps Solution	0h	24h	48h	72h	96h
A1	7.13	7.08	7.18	7.18	7.18
A2	6.80	6.70	6.75	6.75	6.75
A'	7.38	7.24	7.30	7.30	7.30
A	7.83	7.67	7.69	7.69	7.69

Temps solution	0h	24h	48h	72h	96h
A2+K1	6.68	6.17	6.66	6.70	6.70
A2+K2	6.38	6.43	6.49	6.51	6.51
A2+K3	6.65	6.40	6.52	6.49	6.49

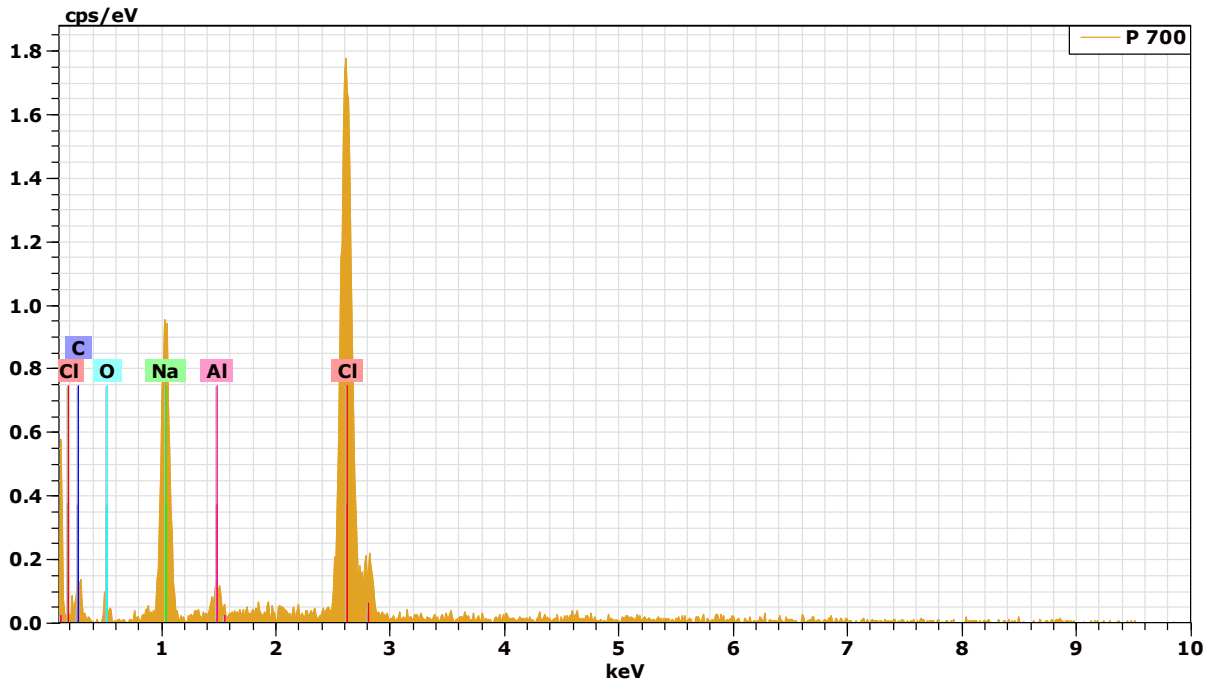
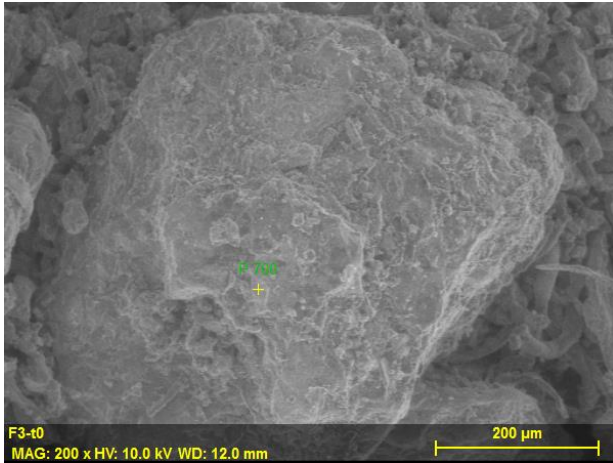
Temps solution	0h	24h	48h	72h	96h
A2+N1	6.51	6.49	6.54	6.50	6.50
A2+N2	6.12	6.07	6.18	6.15	6.15
A2+N3	5.92	5.84	6.08	6.01	6.00

# MEB ANNEXE



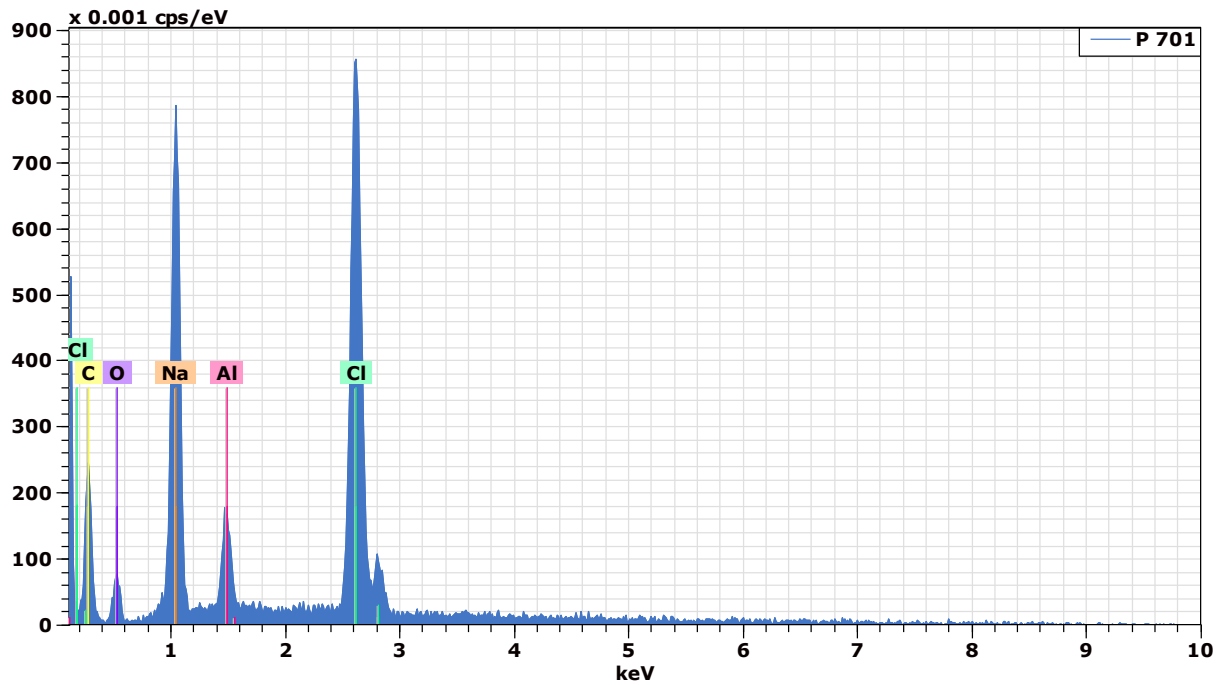
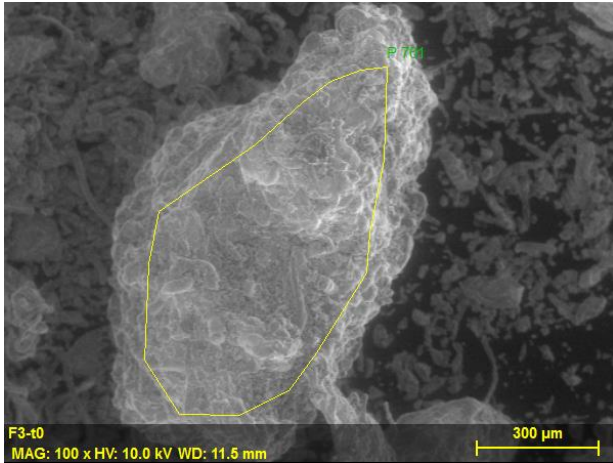
Spectrum: P 699

El	AN	Series	Net un.	C norm.	Atom. C	Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	1729	26.53	33.71	5.23
Cl	17	K-series	11888	25.66	32.61	0.95
Na	11	K-series	8243	20.30	25.79	1.27
O	8	K-series	652	4.88	6.20	1.28
Al	13	K-series	736	1.34	1.70	0.11
Total:			78.71	100.00	100.00	



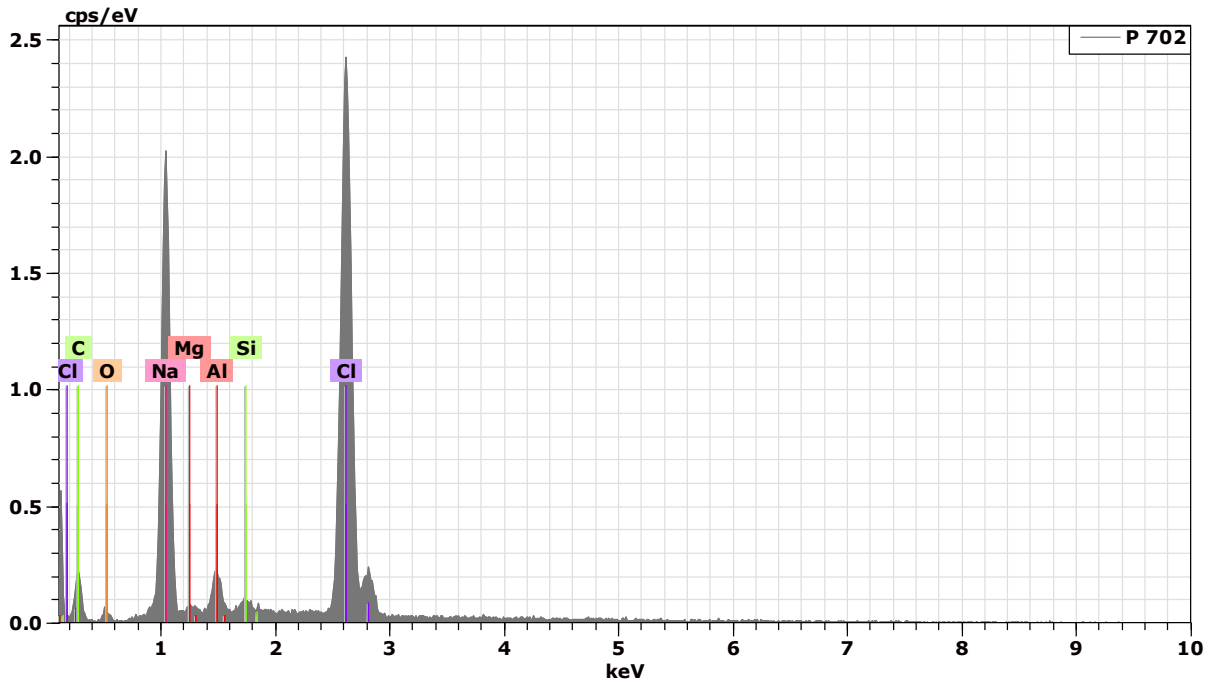
Spectrum: P 700

El	AN	Series	Net un.	C norm.	Atom. C	Error (1 Sigma)	
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]	
Cl	17	K-series	3147	40.66	44.34	27.64	1.69
Na	11	K-series	1209	27.59	30.09	28.93	2.06
C	6	K-series	129	18.21	19.85	36.54	8.25
O	8	K-series	68	3.60	3.92	5.42	2.13
Al	13	K-series	128	1.65	1.80	1.47	0.21
Total:			91.69	100.00	100.00		



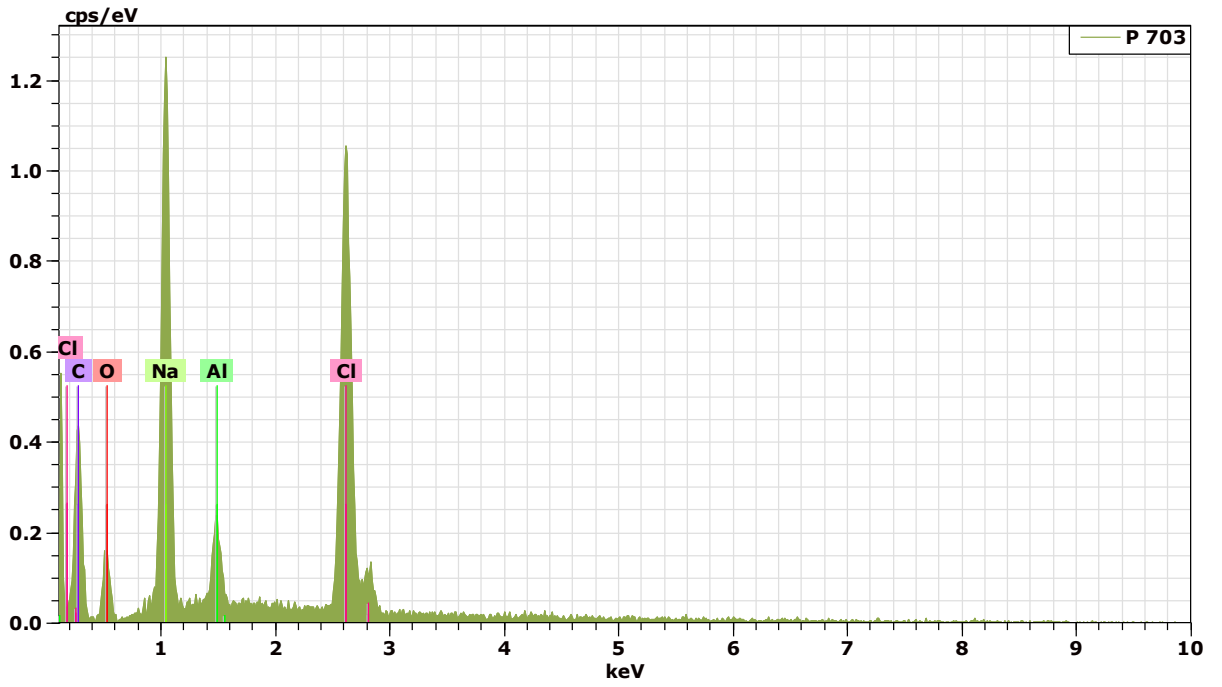
Spectrum: P 701

El	AN	Series	Net un.	C norm.	Atom. C	Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	1632	29.29	35.54	54.37
Na	11	K-series	6515	22.70	27.55	22.02
Cl	17	K-series	9861	22.02	26.71	13.85
O	8	K-series	549	4.97	6.03	6.93
Al	13	K-series	1316	3.43	4.16	2.84
Total:				82.41	100.00	100.00



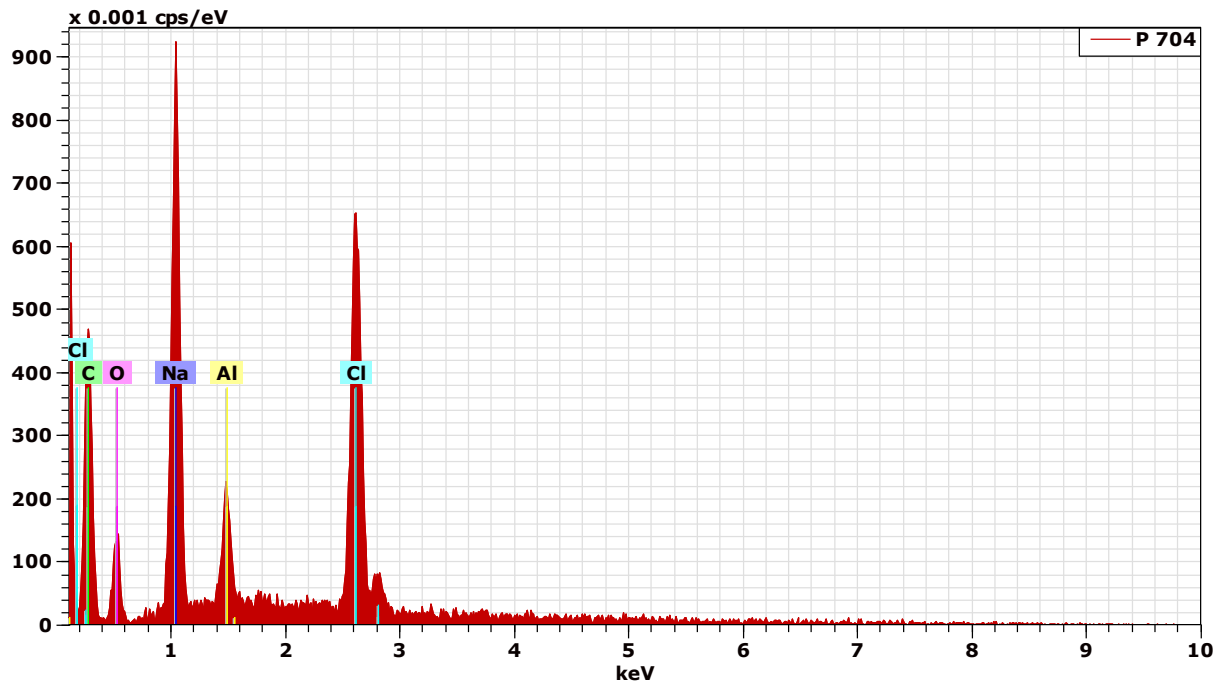
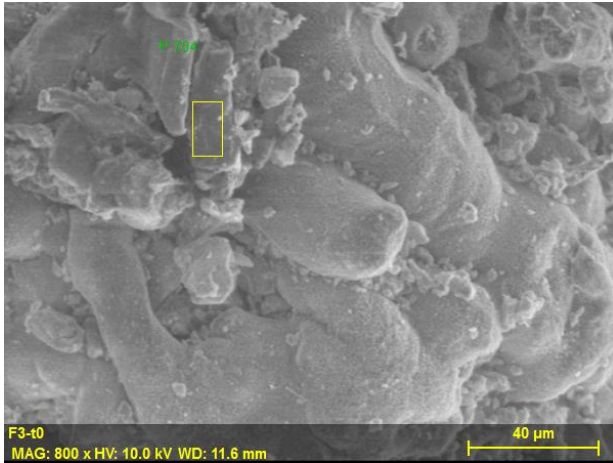
Spectrum: P 702

El	AN	Series	Net un.	C norm.	Atom. C	Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
Cl	17	K-series	29356	36.31	40.06	1.30
Na	11	K-series	17720	29.59	32.64	1.80
C	6	K-series	1553	19.02	20.99	3.86
Al	13	K-series	1775	2.30	2.54	0.15
O	8	K-series	418	1.97	2.18	0.61
Si	14	K-series	627	0.91	1.00	0.08
Mg	12	K-series	345	0.54	0.60	0.07
Total:			90.65	100.00	100.00	



Spectrum: P 703

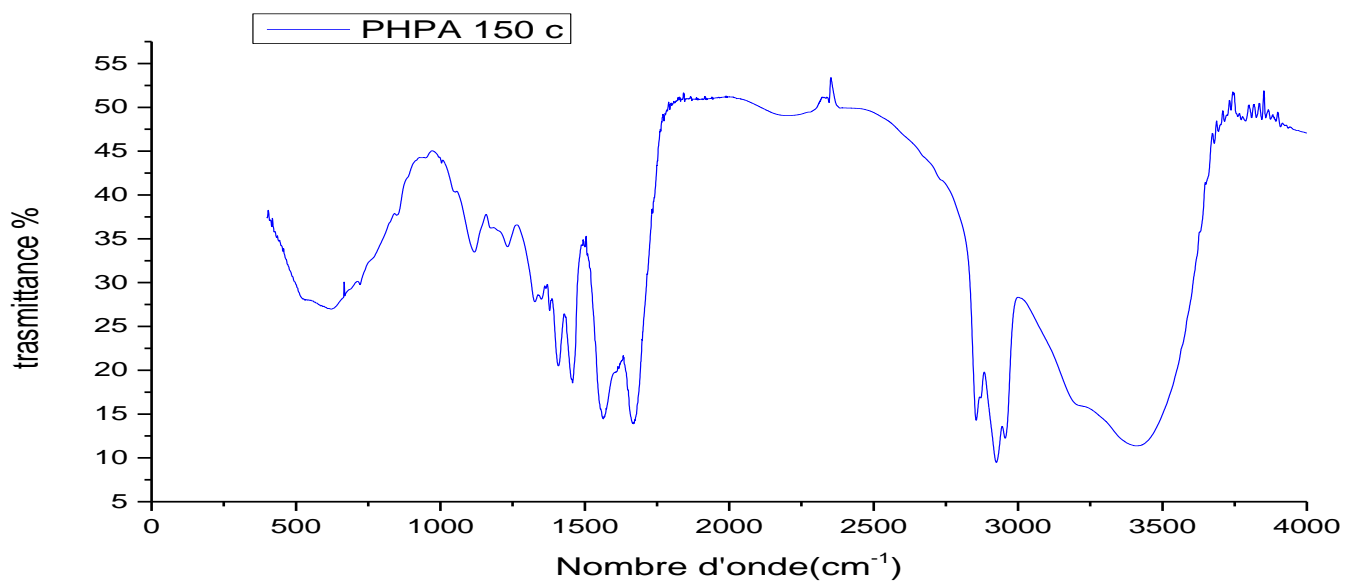
El	AN	Series	Net un.	C norm.	Atom. C	Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	1930	29.58	39.26	57.94
Cl	17	K-series	7286	20.34	27.00	13.50
Na	11	K-series	6388	16.77	22.26	17.16
O	8	K-series	741	6.46	8.58	9.50
Al	13	K-series	1033	2.19	2.90	1.91
Total:			75.33	100.00	100.00	



Spectrum: P 704

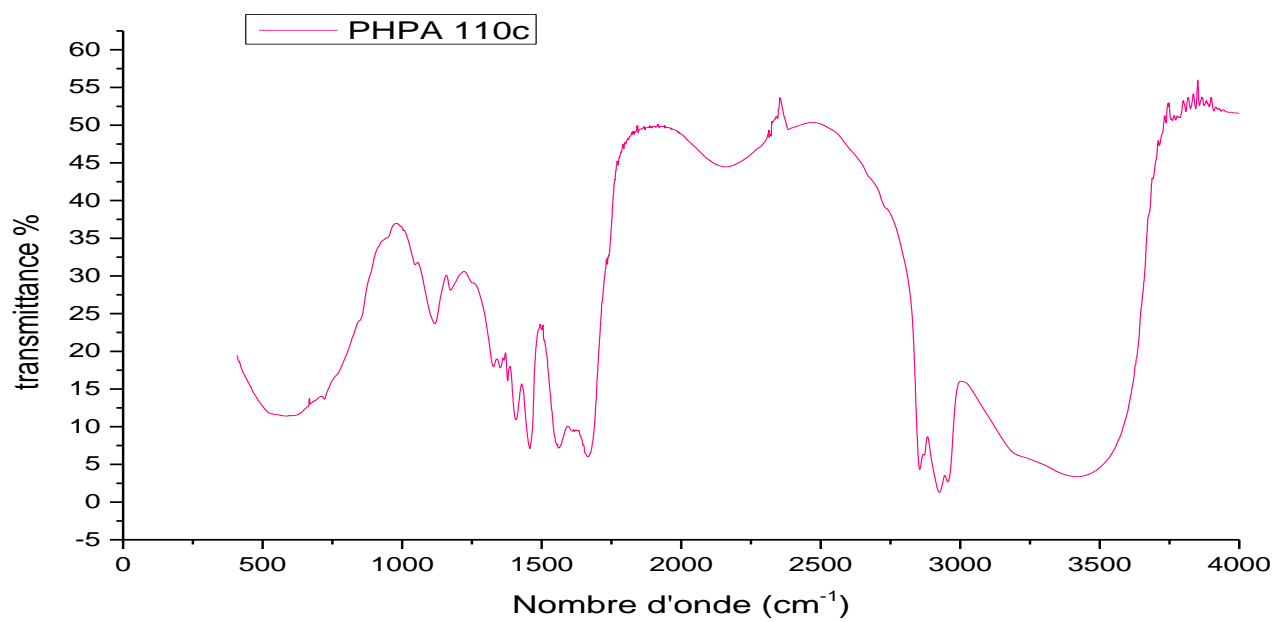
El	AN	Series	Net unkn.	C norm.C	Atom. C	Error (1 Sigma)
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[wt.%]
C	6	K-series	2510	34.55	46.46	63.40
Na	11	K-series	5262	18.60	25.02	17.84
Cl	17	K-series	5312	12.01	16.16	7.47
O	8	K-series	725	6.75	9.08	9.30
Al	13	K-series	1176	2.44	3.28	1.99
Total:				74.35	100.00	100.00

## ANNEXE IR



**Figure IV-18** : Spectre IR de la solution PHPA a150.

Le nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	La liaison correspondante
3400	N-H
2900-2830	C-C
2200	C=O
1680	C-N
1560	C-H
1150	C-O



**Figure IV-19** : spectre IR de la solution PHPA à 110 C.

Le nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	La liaison correspondante
3400	N-H
2900-2830	C-C
2200	C=O
1680	C-N
1560	C-H