## **REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**Ecole Nationale Polytechnique** 





Département Génie Chimique Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

## Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique

## ETUDE DE LA DEPOSITION DU SULFATE DE BARYUM DANS LES INSTALLATIONS PETROLIERES -CAS DE LA REGION DE STAH-

## Hamza BOUABDALLAH & Sofiane KACI

Présenté et soutenu publiquement le 20/06/2018

#### **Composition du jury :**

Présidente :	Dr. S.HADDOUM	ENP
Examinateurs :	Pr.R.BOUARAB	ENP
	Dr. Y.TCHOULAK	ENP
Promotrices :	Dr. K. IBELAIDENE	DTD (Ex : CRD) SONATRACH
	Dr. O. REBAS	ENP

ENP 2018

## **REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**Ecole Nationale Polytechnique** 





Département Génie Chimique Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

## Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique

## ETUDE DE LA DEPOSITION DU SULFATE DE BARYUM DANS LES INSTALLATIONS PETROLIERES -CAS DE LA REGION DE STAH-

## Hamza BOUABDALLAH & Sofiane KACI

Présenté et soutenu publiquement le 20/06/2018

#### **Composition du jury :**

Présidente :	Dr. S.HADDOUM	ENP
Examinateurs :	Pr.R.BOUARAB	ENP
	Dr. Y.TCHOULAK	ENP
Promotrices :	Dr. K. IBELAIDENE	DTD (Ex : CRD) SONATRACH
	Dr. O. REBAS	ENP

ENP 2018

الملخص: دراسة ظاهرة ترسب كبريتات الباريوم في الوحدات البترولية – منطقة السطح -

تعتبر رواسب كبريتات الباريوم من أهم العوائق التي تشهدها وحدة فصل الزيت الخام "السطح" (انسداد قنوات النقل، عرقلة الضخ وتوقف الانتاج ...الخ). يعود السبب الرئيسي لتشكل هذا النوع من الترسب إلى خلط مياه الحقن الغير المتوافقة الاتية من خزنين مختلفين وذلك للحفاظ على ضغط الابار البترولية. يكمن عدم توافق المياه في التركيب الكيمائي لكل منهما فعند امتزاجهما يلاحظ تشكل رواسب صلبة من كبريتات الباريوم.

الغرض من هذا العمل هو فهم ظاهرة ترسب كبريتات الباريوم وذلك من خلال دراسة توافق مياه الحقن بعد مزج حجوم مختلفة لكل منهما ثم ابراز تأثير كل من درجة الحرارة والدرجة الحموضة على هذه الظاهرة. من اجل إثراء العمل تم إجراء نمذجة للنتائج المتحصل عليها باستخدام برنامج "اليستات" على شكل نموذج رياضي بدلالة العوامل المختلفة المذكورة أعلاه. يسمح لنا هذا الأخير بالتنبؤ بكتلة كبريتات الباريوم المترسبة. البرنامج سمح أيضا استنتاج العوامل الملائمة التي تكون من اجلها كتلة الترسب ضئيلة جدا.

الكلمات المفتاحية : الرواسب، كبريتات الباريوم، مياه الحقن معامل الحموضة. درجة الحرارة. نموذج

## Abstract: Study of barium sulphate formation in the oil installations – case of region STAH-

Barium sulphate deposit create problems in the STAH oil field's (clogging of pipelines, pumping, shutdown of facilities, etc.). The main cause is the use of the injection water mixture from the F3 and F6 tanks to maintain the pressure in the oil wells. These two waters are incompatible in their composition, because, when mixed together, causes solid deposit of barium sulphate.

The main goal of this study is to understand the deposition phenomenon of barium sulphate by studying the compatibility of the water of injection in this case the F3 and the F6 with different mixing rates, the influence of the pH and the temperature. To consolidate the work, a mobilization using the "Ellistat" software was carried out, using the various parameters mentioned above. This mathematical model allows us to predict the mass of barium sulphate deposited.

Key words: deposition, barium sulphate, injection water, pH, temperature, model.

#### Résumé : Etude de la formation du sulfate de baryum dans les installations pétrolières

#### - Cas de la région STAH-

Les dépôts de sulfate de baryum posent d'énormes problèmes au niveau du champ pétrolier de STAH (bouchage des canalisations, problème de pompage, arrêt des installations... etc.). La principale cause est l'utilisation du mélange des eaux d'injection provenant du réservoir F3 et F6 pour maintenir la pression dans les puits pétroliers. Ces deux eaux sont incompatibles de par leur composition qui fait que une fois mélangées elles provoquent des dépôts solides de sulfates de baryum.

Le but de cette étude est de comprendre le phénomène de déposition du sulfate de baryum : en étudiant la compatibilité des eaux d'injection en l'occurrence le F3 et le F6 à différents taux de mélange, l'influence du pH du milieu ainsi que la température. Pour consolider le travail, une modélisation à l'aide du logiciel «Ellistat » a été réalisée, mettant en contribution les différents paramètres cités ci-dessus. Ce modèle mathématique nous permet de prédire la masse de sulfates de baryum déposée.

Mots clés : dépôt, sulfate de baryum, eaux d'injection, pH, température, modèle.

### Dédicace

A ceux qui se sont dévoués et sacrifiés tous pour moi, à ceux qui m'ont aidé du mieux qu'ils pouvaient pour réussir, je vous dédie ce travail, mes chers parents. J'espère que vous êtes fiers de moi,

A la mémoire de ma grand-mère,

A mon frère Noureddine,

A mes adorables sœurs,

A mes chers petits neveux : Djawed et Adem,

A mes amis d'enfance Zohir et Fares,

A mes ami(e)s,

A mon binôme Sofiane et toute la promotion de Génie Chimique 2018.

Hamza.

#### Dédicace

Arrivé au terme de mes études, j'ai le grand honneur de dédier ce modeste travail :

A mon père : L'épaule solide, l'œil attentif, compréhensif, mon espoir et le personne le plus digne de mon estime, mon amour et de mon respect,

A ma mère : qu'elle m'a donnée la vie, la tendresse et le courage pour réussir,

Je n'oublie pas mon admirable grand-mère,

A mes très chères sœurs Hanane et Lidia et mon très cher frère Adel, pour leurs encouragement,

A tout ma famille pour l'amour et le respect qu'ils m'ont accordé,

A mon binôme Hamza pour le frère qu'il était et qu'il restera pour moi,

Mes dédicaces s'adressent à mes très chères promotrices,

A mes très chères proches amies: Thouraia, Nawel, Houda, Widad, Oussama, Mohamed,

Raouf, Nassim et Abdelnour,

A tous mes enseignants,

A tous mes camarades de promotion,

A tous ceux que j'aime et qui m'aiment.

Sofiane.

#### Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au laboratoire de Traitement des Eaux et laboratoire de Géochimie Minérale de la Division Technologies et Développement DTD (Ex : CRD).

Notre profonde gratitude va à notre encadreur Mme K.IBELAIDENE, responsable du Système Management Qualité au niveau de la Division Technologies et Développement DTD (Ex : CRD) de SONATRACH, pour sa disponibilité et la confiance qu'elle nous a accordée. Nous avons profité pendant longtemps du savoir et du savoir-faire dont nous avons pu bénéficier au cours de nombreuses discussions avec elle.

Nous tenons à remercier aussi notre deuxième encadreur Mme O.REBAS, docteur à l'Ecole Nationale Polytechnique, pour avoir accepté de suivre cette étude, ses idées, son soutien et son aide avec patience et gentillesse.

Nous remercions, les responsables et intervenants au sein de ces laboratoires de nous avoir accueilli et d'avoir mis à notre disposition les moyens nécessaires pour réaliser ce travail, plus précisément, nous tenons à remercier sincèrement ; Mme R.BOUBEKRI et MLle I.OUGAB pour nous avoir pris en charge, confié des tâches, fait confiance, conseillé et encouragé.

Nous n'oublions pas de remercier également tous les personnels et les responsables de la direction Exploitation et Production de la région de STAH située à la wilaya d'Illizi, qui nous ont accueillis avec beaucoup de gentillesse et une bonne humeur.

Nous souhaitons exprimer nos remerciements à Mme S.Haddoum, notre enseignante à l'Ecole Nationale Polytechnique d'avoir acceptée d'être Présidente du Jury.

Nous remercions également Mme Y.TCHOULAK et Mr R.BOUARAB, nos enseignants à l'Ecole Nationale Polytechnique, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Nous remercions aussi l'ensemble des professeurs du département du génie chimique, qui nous ont transmis leurs connaissances.

Afin de n'oublier personne, nos vifs remerciements s'adressent à tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin, à la réalisation de ce modeste mémoire.

### Table des matières

Liste des tableaux	
Listes des figures	
Liste des symboles et des abréviations	
Introduction générale	. 16
Partie I : Etude bibliographique	. 18
Chapitre 1 : Généralités sur Les dépôts	. 19
Introduction	. 20
1.1. Les principales causes de formation des dépôts	. 21
1.1.1. Chute de pression	. 21
1.1.2. Changement de température	. 21
1.1.3. Changement des caractéristiques minérales	. 21
1.1.4. Variation du pH	. 22
1.1.5. Mélange des eaux incompatibles	. 22
1.2. Les sels rencontrés dans les puits pétroliers	. 22
1.2.1. Chlorure de sodium (NaCl)	. 22
1.2.2. Carbonate de calcium (CaCO <sub>3</sub> )	. 23
1.2.3. Sulfate de calcium (CaSO <sub>4</sub> )	. 23
1.2.4. Sulfate de strontium (SrSO <sub>4</sub> )	. 24
1.2.5. Sulfate de baryum (BaSO <sub>4</sub> )	. 24
1.2.6. Dépôt provenant de la corrosion des installations pétrolières	. 25
1.3. Etapes de formation de dépôts	. 26
1.3.1. Sursaturation	. 26
1.3.2. Germination	. 26
1.3.3. Croissance cristalline	. 27
1.4. Conséquences liées aux dépôts de sel	. 28
1.4.1. Bouchage des équipements	. 28
1.4.2. La corrosion	. 28
1.5. Moyens de lutte contre les dépôts	. 29
1.5.1. Nettoyage mécanique	. 29
1.5.2. Nettoyage chimique	. 29
1.6. Sulfate de baryum	. 30
1.6.1. Structure cristalline du sulfate de baryum	. 30

1.6.2. Cinétique de croissance du dépôt de sulfate de baryum	31
1.6.3. Solubilité de sulfate de baryum	31
1.6.4. Effet de certains paramètres sur la formation de sulfate de baryum	32
Chapitre 2: Etude de cas- Région de STAH	33
2.1. Présentation du champ STAH	34
2.2. Les réseaux de collectes (Manifold)	35
2.3. Présentation du l'unité de production de STAH	37
2.3.1. Description du procédé	38
2.3.2. Mécanisme de séparation	39
2.3.3. Les problèmes d'exploitation à l'unité de séparation STAH	40
2.4. Le problème de sulfate de baryum dans l'unité de séparation STAH	41
Chapitre 3: Méthodes physiques d'Analyses	43
3.1. Diffraction par rayons X	44
3.1.1. Principe de la méthode	44
3.1.2. Les différentes méthodes de diffraction des rayons X	45
3.2. Spectromètre d'absorption atomique	46
3.2.1. Principe de la méthode	47
3.2.2. Appareillage	47
3.3. Microscope Electronique à Balayage (MEB)	48
3.3.1. Appareillages et principe de la méthode	48
3.3.3. Microanalyse (EDX)	49
3.4. Spectrométrie de masse à plasma induit (ICP)	49
3.4.1. Principe de la méthode	49
3.4.2. Spectrométrie à Emission Optique couplée à l'ICP (ICP-OES)	50
3.4.3. Spectrométrie de Masse couplée à l'ICP (ICP-MS)	50
Chapitre 4 : Modélisation	51
4.1. Modélisation d'un phénomène	52
4.2. Validation d'un modèle mathématique	52
4.2.1. Test de Fisher-Snedecor	52
Partie II : Etude Expérimentale	55
Chapitre 1: Echantillonnage et protocole expérimental	56
1.1. Description des échantillons	57
1.1.1. Les eaux	57

1.1.2. Dépôt solide	57
1.2. Protocole Expérimental	58
1.2.1. Analyses physico-chimiques des eaux de gisement	59
1.2.2. Caractérisation du dépôt solide	59
1.2.3. Etude de compatibilité des eaux d'injection du F3 et du F6 dans les consurface	ditions de 60
1.2.3.1. Etude de l'influence du taux de contribution de chaque eau dans le mo déposition	élange sur la 60
1.2.3.2. Etude de l'influence du pH sur la déposition	60
1.2.3.3. Etude de l'influence de la température sur la déposition	61
Chapitre 2 : Résultats et Discussions	62
2.1. Analyses physico-chimiques des eaux de gisement	63
2.2. Caractérisation du dépôt solide	64
2.3. Etude de compatibilité des eaux d'injection du F3 et du F6 dans les conditi surface	ions de 70
2.3.1. Etude de l'influence du taux de contribution de chaque eau dans le méla déposition	inge sur la 70
2.3.2. Etude de l'influence du pH sur la déposition	73
2.3.3. Etude de l'influence de la température sur la déposition	74
Chapitre 3 : Modélisation et Optimisation du phénomène de déposition	76
3.1. Modélisation du phénomène de déposition	77
3.2. Calcul des valeurs prédites par le modèle	79
3.3. Validation du modèle	81
3.3.1. Validation expérimentales du modèle	81
3.3.2. Validation statistique du modèle : Analyse de la variance	81
Conclusion Générale	
Références Bibliographie	87
Annexes	92

### Liste des tableaux

#### Partie I : Chapitre 1

Tableau I.1. 1: Produits de solubilité de quelques sulfates	. 31
Tableau I.1. 2: solubilité de sulfate de baryum en fonction de la température	. 32
Tableau I.1. 3: Solubilité de sulfate de baryum en fonction de la température	. 32

## Partie I : Chapitre 2

Tableau I.2. 1: Capacité de traitement de l'unité	de séparation STAH40
Tableau I.2. 2: Dimension des réservoirs	
Tableau I.2. 3: Paramètres de fonctionnement de	l'unité de séparation STAH 40

## Partie I : Chapitre 4

Tableau I.4 1: Analyse de variance 53
---------------------------------------

## Partie II : Chapitre 1

Tableau II.1. 1: Conditions d'échantillonnages	7
--	---

## Partie II : Chapitre 2

Tableau II.2. 1: Caractéristiques physico-chimique des eaux de formation (F3 et F6)	3
Tableau II.2. 2: Composition chimique élémentaire de dépôt solide -Zone 16	9
Tableau II.2. 3: Composition chimique élémentaire de dépôt solide -Zone 2 6	9
Tableau II.2. 4: Composition chimique élémentaire de dépôt solide -Zone 3 6	9
Tableau II.2. 5: Composition chimique élémentaire de dépôt solide -Zone 4 6	9
Tableau II.2. 6: Composition chimique élémentaire de dépôt solide -Zone 5 6	9
Tableau II.2. 7: Composition chimique élémentaire de dépôt solide -Zone 6 6	9
Tableau II.2. 8: Etude de l'influence du taux de contribution de chaque eau dans le mélange	
sur la déposition7	1
Tableau II.2. 9: Etude de l'influence du pH sur la déposition 7	3
Tableau II.2. 10: Etude de l'influence de la température sur la déposition	4

## Partie II : Chapitre 3

Tableau II.3. 1 : Valeurs prédites par le modèle	. 79
Tableau II.3. 2: Validation expérimentale du modèle	. 81
Tableau II.3. 3: Validation statistique du modèle : Analyse de la variance	. 81

## Listes des figures

## Partie I : Chapitre 1

Figure I.1. 1: Dépôts de carbonate de calcium « CaCO3 » dans une pipe de pétrole	23
Figure I.1. 2: Dépôt de sulfate de calcium « CaSO <sub>4</sub> »	23
Figure I.1. 3: Dépôt de sulfate de strontium « SrSO <sub>4</sub> »	24
Figure I.1. 4:Dépôt de sulfate de baryum « BaSO <sub>4</sub> »	25

## Partie I : Chapitre 2

Figure I.2. 1: Situation géographique de la région STAH	34
Figure I.2. 2: Liaisons de collecte de pétrole brut dans la région de STAH	35
Figure I.2. 3: Unité de production STAH	38
Figure I.2. 4: Batterie de séparation de pétrole brut	39
Figure I.2. 5: Dépôt de sulfate de baryum au niveau de l'unité de production STAH	41
Figure I.2. 6: Schéma récapitulatif de l'unité de séparation STAH ainsi que les zones de	
formations de la baryte	42

## Partie I : Chapitre 3

Figure I.3. 1: Principe de la loi de Wulff-Bragg (38)	44
Figure I.3. 2: Méthode de Laue	45
Figure I.3. 3: Méthode des poudres	46
Figure I.3. 4: Principe de l'absorption atomique	47
Figure I.3. 5: Microscope Electronique à Balayage (Quanta 650)	48
Figure I.3. 6: Principe de la Spectrométrie à Emission Optique couplée à l'ICP (ICP-OES)	50
Figure I.3. 7: Principe de la spectrométrie de Masse couplée à l'ICP (ICP-MS)	50

## Partie II : Chapitre 1

Figure II.1. 1: Echantillons: Eaux de gisement (F3 et F6)		
Figure II.1. 2: Echantillon : dépôt solide	58	
Figure II.1. 3 : Protocole éxpérimental	58	
Figure II.1.4: Diffractomètre PANalytical : XPERT-PRO	59	
Figure II.1. 5: Test de compatibilité des eaux dans les conditions de surface	61	

## Partie II : Chapitre 2

Figure II.2. 1: Diffractogramme de dépôt solide	64
Figure II.2. 2: Micrographie MEB du dépôt solide -Zone 1	65
Figure II.2. 3: Micrographie MEB du dépôt solide -Zone 2	65
Figure II.2. 4: Micrographie MEB du dépôt solide -Zone 3	65
Figure II.2. 5: Micrographie MEB du dépôt solide -Zone 4	65
Figure II.2. 6: Micrographie MEB du dépôt solide -Zone 5	65
Figure II.2. 7: Micrographie MEB du dépôt solide -Zone 6	65
Figure II.2. 8: Spectre de composition élémentaire de dépôt solide – Zone 1	66
Figure II.2. 9: Spectre de composition élémentaire de dépôt solide – Zone 2	66
Figure II.2. 10: Spectre de composition élémentaire de dépôt solide – Zone 3	67
Figure II.2. 11: Spectre de composition élémentaire de dépôt solide – Zone 4	67
Figure II.2. 12: Spectre de composition élémentaire de dépôt solide – Zone 5	68
Figure II.2. 13: Spectre de composition élémentaire de dépôt solide -Zone 6	68
Figure II.2. 14: Pourcentage de baryum et de souffre pour chaque zone	70
Figure II.2. 15: Résultats de l'étude de compatibilité des eaux de gisement	71
Figure II.2. 16: Filtration et séchage des mélanges des eaux F3 et F6	72
Figure II.2. 17: Variation de la masse de dépôts en fonction du taux de mélange	72
Figure II.2. 18: Variation de la masse de dépôts en fonction du pH	73
Figure II.2. 19: Étude de l'influence de la température sur la déposition	75

## Partie II : Chapitre 4

Figure II.3. 1: Diagramme de Pareto des contributions des coefficients du modèle	77
Figure II.3. 2: Domaine de validité du modèle	78
Figure II.3. 3: Variation de la masse du dépôt en fonction des paramètres étudiés	78
Figure II.3. 4: Distribution des valeurs calculées par rapport aux valeurs expérimentales	80
Figure II.3. 5: Optimisation et Minimisation de la masse du dépôt	80

#### Annexes

Figure A. 1: Conductimètre	94
Figure A. 2: Turbidimètre	96
Figure A. 3: Spectrophotomètre	97

#### Liste des symboles et des abréviations

- **Ba<sup>2+</sup>**: Ions Baryum BaCl<sub>2</sub> : Chlorure de Baryum **BaCO<sub>3</sub> :** Carbonate de Baryum BaSO4 : Sulfate de Baryum **BP** : Basse Pression Ca<sup>2+</sup>: Ions Calcium **CaCO<sub>3</sub> :** Carbonate de Calcium CaSO<sub>4</sub> : Sulfate de Calcium CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O : Gypse Cl<sub>2</sub> : Ions Chlorure CML : Carré Moyen associé à SCEL CMR : Carré Moyen associé à SCER CO<sub>2</sub> : Gaz Carbonique **DRX** : Diffraction des Rayons X **EDS** : Energy Dispersive Spectroscopy **EDTA :** Éthylène Diamine Tétra Acétique **EDX** : Energy Dispersive X ray **ESEM :** Environmental Scanning Electron Microscope Fe: Fer Fe(OH) 2: Hydroxyde de Fer (II) **Fe(OH)**<sub>3</sub> : Hydroxyde de Fer (III) FeCO<sub>3</sub> : Carbonate de Fer GOR : Gas Oil Ratio H+: Ions Hydrogène H<sub>2</sub>: Hydrogène H<sub>2</sub>O : Molécule d'eau HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>: Ions Bicarbonates HP: Haute Pression **ICP**: Inductively Coupled Plasma ICP-MS : Spectrométrie de Masse couplée à l'ICP
- ICP-OES : Spectrométrie à Emission Optique couplée à l'ICP

**K**<sup>+</sup> : Ions Potassium Ks : Produit de Solubilité LCV : Level Control Valve MEB : Microscope Electronique à Balayage MES : Matières En Suspension Mg<sup>2+</sup> : Ions Magnésium **MP** : Moyenne Pression Na<sup>+</sup>: Ions Sodium NaCl : Chlorure de Sodium NTU : Nephelometric Turbidity Unit SAA : Spectromètre d'Absorption Atomique SCEL : Somme des Carrés des Ecarts dues à la Liaison SCER : Somme des Carrés des Ecarts des Résidus **SO**<sub>4</sub><sup>2-</sup> : Ions de Sulfates **Sr**<sup>2+</sup> : Ions Strontium SrSO<sub>4</sub> : Sulfate de Strontium **ST :** STAH **UV**: domaine UltraViolet  $\lambda$ : Longueur d'onde

## **Introduction Générale**

#### Introduction générale

Les dépôts formés dans un champ pétrolier reflètent la composition géologique de la formation dans laquelle le pétrole brut a été prélevé.

Un grand pourcentage de réservoirs pétroliers se trouve dans des régions riches en carbonates, sulfates et silicates, ce qui fournit des concentrations considérables d'anions, et l'abondance des espèces cationiques présentes dans l'entourage de la formation géologique est responsable de la forme que prennent les couches minérales.

Ainsi les pourcentages élevés de silice, calcium et fer fournissent les espèces cationiques pour se combiner avec les anions disponibles. Aussi, pendant les longues périodes géologiques, les processus de biodégradation et de filtration aqueuse à travers les différentes couches minérales ont produit des eaux salées, ces eaux salées sont responsables pour beaucoup, de la formation des cristaux dans les pores de la roche.

Pendant le peu de temps durant lequel les fluides contenus dans la formation productrice ont été confinés dans des régions de faible mobilité, le système aura atteint un équilibre apparent. Donc, dans le contexte non géologique du temps, les changements de composition ont approché un état qui paraît être constant, cependant, quand les fluides de la formation trouvent une issue pour s'écouler, tel qu'un puits de pétrole, la dynamique du système change, les gaz et les liquides s'échappent à travers le puits, les pressions et les températures chutent et provoquent un changement des forces de cisaillement. Avec ces changements physiques un changement de l'équilibre préétabli se produit, et des processus tels que la formation de dépôts et la corrosion démarrent et se répercutent négativement sur la production de brut [1].

Notre étude s'articule autour de cette problématique posée principalement dans la région de STAH. Pour se faire une mission de terrain a été réalisée dans cette région pour identifier ce phénomène de déposition et les paramètres du procès de traitement du pétrole. Des échantillons de dépôt solide de sulfate de baryum ont été prélevés et analysés par Microscope électronique à balayage et par diffraction de rayons X.

Pour étudier le phénomène au laboratoire, des échantillons d'eau du F3 et du F6 ont été aussi prélevés puis caractérisés par des analyses physicochimiques.

Le phénomène de déposition du sulfate de baryum a été étudié en mettant en évidence l'influence du taux de mélange des deux eaux, Le pH du milieu et la température du procès.

A l'aide des données expérimentale obtenues, un modèle mathématique permettant de prédire la masse déposée de sulfate de baryum a été élaboré en utilisant le logiciel «Ellistat». Ce modèle met en contribution le taux de mélange F3 et F6, le pH et la température.

Une optimisation du modèle nous a permis d'identifier les conditions dans lesquelles la déposition du sulfate de baryum peut être évitée.

Et enfin en plus de la validation statistique une validation du modèle expérimentalement a été mise en œuvre.

# **Partie I : Etude bibliographique**

# Chapitre 1 : Généralités sur Les dépôts

#### Introduction

Les substances en suspension ou en solution, véhiculées par les eaux sont susceptibles de former des dépôts au contact des parois, on parlera de tartres (Scaling) lorsqu'il s'agira de dépôts de matières dissoutes cristallisant plus au moins correctement au contact des parois et donnant lieu à des revêtements mécaniques résistants et quelques fois très durs.

Les dépôts peuvent être des sels denses de calcium et de magnésium, des composés du fer et d'aluminium, ou de la boue. Ils peuvent être des huiles ou d'autres contaminants à base d'hydrocarbures provenant du procédé.

Les dépôts causent des pertes d'énergie par suite d'une mauvaise transmission de chaleur, un supplément de consommation d'énergie de pompage et des arrêts pour le nettoyage ou le remplacement du matériel [2].

Dans les exploitations pétrolières, de très graves problèmes d'entartrage peuvent survenir par suite du mélange des eaux incompatibles. Les risques des dépôts découlent alors des variations de température consécutives au mélange et de la réaction de double décomposition entre les ions apportés par les deux types d'eaux mélangées.

Aux risques de précipitation de carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>) et sulfate de calcium (CaSO<sub>4</sub>) s'ajoutent alors les risques d'apparition des dépôts de baryum.

Les dépôts de baryum sont représentés par deux principaux constituants minéraux: dépôts de sulfate de baryum (BaSO<sub>4</sub>) et dépôt de carbonate de baryum (BaCO<sub>3</sub>). Le sulfate de baryum, la baryte ou barytine, s'avère être le dépôt le plus répandu du groupe du Baryum [3, 4].

Le carbonate de baryum se produit principalement en raison de la décompression de gaz carbonique ( $CO_2$ ) dans les eaux de formation saturées en ions baryum  $Ba^{2+}$  tandis que la précipitation du sulfate de baryum se produit lors du mélange de deux types d'eaux incompatibles.

#### 1.1. Les principales causes de formation des dépôts

#### 1.1.1. Chute de pression

L'eau de formation du fond des puits de forage au fur et à mesure du processus de production est soumise à la réduction continue de la pression. Lorsque la pression est suffisamment réduite, certains gaz dissous s'échappent. La diminution de la concentration d'un de ces gaz provoque un déséquilibre conduisant à la formation de dépôts. En effet, la diminution du dioxyde de carbone  $CO_2$  par exemple, perturbe l'équilibre bicarbonate-carbonate, ce qui augmente la probabilité de formation du dépôt de carbonate de calcium et la restriction de l'écoulement des fluides [5].

#### 1.1.2. Changement de température

Certains équipements de surfaces s'échauffent, tels que les moteurs ou les échangeurs de chaleur des pompes ce qui provoque la formation de dépôts [6].

En effet, à titre d'exemple, la formation de carbonate de calcium, dans certains équipements, est due à la diminution de sa solubilité avec l'augmentation de la température.

Ceci étant, des études ont montré que s'agissant du BaSO<sub>4</sub>, malgré l'augmentation de la solubilité avec l'augmentation de la température, le dépôt de sulfate de baryum se forme même à des températures élevées [5].

De façon générale, une élévation de température de  $40^{\circ}$ C à  $90^{\circ}$  C provoque une augmentation de la solubilité de sulfate de baryum BaSO<sub>4</sub> et une diminution des solubilités de sulfate de calcium CaSO<sub>4</sub> et de sulfate de strontium SrSO<sub>4</sub> [7,8].

#### 1.1.3. Changement des caractéristiques minérales

Un changement dans les caractéristiques minérales des eaux, pourrait conduire à la formation de dépôts en raison du changement des forces ioniques des ions en solution. La concentration totale des sels (sels totaux) contenus dans l'eau constitue un facteur important. Exemple: la solubilité du carbonate de calcium augmente avec l'augmentation des sels totaux dissous. La présence de chlorures (NaCl) dissous ou d'ions sulfates ou d'autres ions que ceux de calcium dans l'eau augmente la solubilité du gypse CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O ou de l'anhydrite CaSO<sub>4</sub>.

La solubilité du sulfate de baryum dans l'eau est également favorisée par la présence des sels étrangers dissous [9].

#### 1.1.4. Variation du pH

La solubilité d'un sel varie aussi avec la concentration en ions hydrogène H<sup>+</sup>, c'est-à-dire la valeur du pH de la solution étudiée. En général, la solubilité des sels augmente avec la diminution du pH et cela est dû à la forte activité des ions H<sup>+</sup>.

En effet, quand on est en présence d'un acide, l'activité du H<sup>+</sup> sera forte qu'elle attaque facilement le dépôt. Par contre, un pH basique provoque la formation des oxydes qui augmentent la masse de dépôt et diminuent la solubilité [10].

#### 1.1.5. Mélange des eaux incompatibles

Lors de la récupération secondaire, l'eau des puits de production, contenant divers minéraux, mélangée après la percée, à de l'eau d'injection provoque un changement dans les caractéristiques minérales en raison de l'incompatibilité des deux eaux qui conduit à la formation de dépôt.

Dans de nombreux cas, l'instabilité par rapport aux carbonates ou sulfates de calcium et au sulfate de baryum est une conséquence directe de cet amalgame comme il est souvent le cas dans les champs d'hydrocarbures de la mer du Nord. En effet, lorsque deux eaux incompatibles, eau de formation contenant des ions de baryum et l'eau de mer contenant des ions sulfates sont mélangées, le dépôt de sulfate de baryum est formé [11].

#### 1.2. Les sels rencontrés dans les puits pétroliers

La composition des dépôts varie suivant la nature d'eau produite, les principaux dépôts connus et communs aux champs pétroliers sont établis comme suit :

#### 1.2.1. Chlorure de sodium (NaCl)

Le chlorure de sodium (NaCl) est le sel qui se trouve en plus grande quantité que les autres.

Dans certaines eaux la concentration en chlorure de sodium avoisine le taux de 350 g/L et être ainsi si proches de la saturation (à 0 °C la concentration est de l'ordre de 357g/L) qu'une très faible variation de température ou une faible évaporation d'eau due à la chute de pression, provoque une précipitation importante de chlorure de sodium NaCl.

Les dépôts de chlorure de sodium NaCl sont les moins gênants pour les producteurs car une simple injection d'eau douce empêche la formation de ses dépôts [12].

#### 1.2.2. Carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>)

L'équilibre entre les carbonates  $(CO_3^{2-})$  et les bicarbonates  $(HCO_3^{-})$  régis par l'équation suivante:

$$Ca(HCO_3)_2 \rightleftharpoons CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$

La précipitation de carbonate de calcium est due principalement à la chute de pression qui favorise le dégagement de CO<sub>2</sub>, déplace l'équilibre dans le sens 1 et entraîne la précipitation du CaCO<sub>3</sub> insoluble.

L'acidification est le moyen le plus pratiqué, mais il faut se prévenir contre les problèmes de corrosion qui risquent de se présenter ; lorsque ces problèmes sont importants, on a souvent recours à l'utilisation de produits anti-dépôts (nettoyage chimiques) [12].



Figure I.1. 1: Dépôts de carbonate de calcium « CaCO<sub>3</sub> » dans une pipe de pétrole [12]

#### 1.2.3. Sulfate de calcium (CaSO<sub>4</sub>)

C'est un sel relativement soluble (environ 2 g/L) mais il suffit qu'il se trouve à une concentration voisine de sa limite de solubilité pour provoquer des dépôts durs et incrustants. Une cause principale de la formation de CaSO<sub>4</sub> est la baisse de pression des effluents au cours de la remontée en surface qui, en provoquant une évaporation partielle de l'eau, conduit à la sursaturation du sulfate de calcium donc à une précipitation rapide par la suite. Enfin, le précipité peut se former par incompatibilité de deux eaux.



Figure I.1. 2: Dépôt de sulfate de calcium « CaSO<sub>4</sub> »

C'est un sel soluble, mais il suffit qu'il se trouve à une concentration voisine de sa limite de solubilité ( $K_s = 6,1x10^{-5}$ mol/L) pour qu'il y ait risque de précipitation. La baisse de pression que l'effluent subit le long du puits, conduit à une évaporation partielle de l'eau de gisement, donc à la sursaturation du CaSO<sub>4</sub>, donc à la formation de ce dépôt [12].

#### 1.2.4. Sulfate de strontium (SrSO<sub>4</sub>)

Il est beaucoup moins soluble que le sulfate de calcium et présente comme lui une diminution de la solubilité en fonction de la température. La précipitation de sulfate de strontium SrSO<sub>4</sub> peut se produire par évaporation de l'eau, l'élévation de température, ou mélange d'eaux non compatibles. Les dépôts de sulfate de strontium SrSO<sub>4</sub> sont pratiquement inattaquables, mêmes par les acides [12].



Figure I.1. 3: Dépôt de sulfate de strontium « SrSO4 »

#### 1.2.5. Sulfate de baryum (BaSO<sub>4</sub>)

C'est le dépôt de sel le plus gênant car les limites de solubilité sont très basses et les dépôts sont durs et compacts. En règle générale, les problèmes posés par les dépôts de sulfate de baryum proviennent de l'incompatibilité de deux eaux. Les eaux du gisement peuvent contenir des ions baryum ( $Ba^{2+}$ ) et être mises en contact avec des eaux, qui contiennent des ions de sulfates ( $SO_4^{2-}$ ). La solubilité du sulfate de baryum (à titre d'exemple) est cent fois inférieure à celle du sulfate de calcium.

Toutefois la solubilité de sulfate de baryum BaSO<sub>4</sub> augmente avec la force ionique de l'eau. Un excès d'ions sulfate tend à coaguler le précipité alors qu'un excès d'ions de baryum tend à le disperser. Le niveau de saturation est un élément important qui règle pour le sulfate de baryum la vitesse de cristallisation. Plus le niveau de sursaturation est grand, plus la précipitation et rapide [2].



Figure I.1. 4:Dépôt de sulfate de baryum « BaSO4 »

#### 1.2.6. Dépôt provenant de la corrosion des installations pétrolières

En plus des dépôts minéraux, dus essentiellement à l'incompatibilité des eaux de gisement et d'injection, l'eau de gisement peut contenir des agents corrosifs qui détériorent les installations. Cette corrosion peut être d'origine chimique, électrochimique ou bactérienne.

Certains produits de corrosion sont insolubles, ils peuvent êtres des agrégats de particules colloïdales ou des solides pulvérulents [13].

Ces produits sont :

• Le carbonate de fer est un dépôt insoluble, il se forme selon la réaction :

$$Fe + CO_2 + H_2O \longrightarrow FeCO_3 + H_2$$

• L'hydroxyde ferrique se forme en présence de l'oxygène suivant la réaction :

2Fe(OH) 
$$_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow 2Fe(OH) _3$$

#### 1.3. Etapes de formation de dépôts

#### 1.3.1. Sursaturation

Il faut qu'un degré de saturation de la solution soit atteint pour qu'une précipitation d'une nouvelle phase solide à partir d'une phase liquide ait lieu. Ce degré de saturation est un paramètre important qui conditionne tout le processus de cristallisation. Cependant, dans beaucoup de cas, le simple dépassement du produit de solubilité K<sub>s</sub> n'induit pas automatiquement l'apparition de dépôt. L'expérience a montré qu'une valeur qui dépasse K<sub>s</sub> n'est pas suffisante pour la formation d'une phase solide. Dans le cas du carbonate de calcium, même si le produit  $[Ca^{2+}].[CO_3^{2-}]$  se trouve supérieur à K<sub>s</sub> mais l'écart de concentration entre ces deux valeurs n'est pas suffisant, l'évolution spontanée de l'eau vers l'équilibre calcocarbonique n'aura pas lieu: c'est le phénomène de sursaturation [14].

#### 1.3.2. Germination

Dans une solution sursaturée par rapport à une phase, celle-ci peut précipiter plus ou moins rapidement en fonction des conditions du milieu de croissance :

- Valeurs de la sursaturation et de la concentration,
- Nature et concentration des impuretés, etc.

Comme plusieurs types de germination sont possibles, il est utile de rappeler ici quelques définitions.

- « Nucléation primaire » : l'apparition des cristaux de la phase considérée dans une solution qui en était dépourvue. La nucléation primaire se divise également en deux types : homogène et hétérogène.
  - Au cours de la nucléation primaire homogène, les cristaux apparaissent au sein de la solution sans contacts particuliers avec les parois du cristallisoir ou toute autre particule solide.
  - Au cours de la nucléation primaire hétérogène, les nouveaux cristaux se forment sur un support, un substrat, qui peut être une paroi, une poussière, un cristal d'une autre phase ou éventuellement de la même phase.
- « Nucléation secondaire» : la nucléation secondaire, où les nouveaux germes proviennent de cristaux de la même phase, existant déjà dans la solution [14].

#### 1.4.2.1. Germination homogène

La germination homogène est un processus complexe pas encore bien connu. En effet, entités microscopiques constituant le germe doivent non seulement s'agglomérer en un même lieu, en résistant à une forte tendance à la re-dissolution mais elles doivent s'accroître et s'organiser selon un réseau bien déterminé. La germination homogène peut se produire au sein de la solution sursaturée si le hasard du déplacement des ions sous l'effet de l'agitation thermique crée une configuration amorçant l'empilement ordonné du futur cristal. C'est un phénomène, bien que fortement improbable, finit toujours par se produire. L'une des caractéristiques de la germination homogène est qu'elle nécessite une croissance des germes et une agglomération organisée en un même lieu [14].

#### 1.4.2.2. Germination hétérogène

D'une façon générale, une germination hétérogène est plus facile donc plus rapide qu'une germination homogène. Elle est déclenchée au contact d'une paroi ou d'un solide en suspension.

La formation d'un germe cristallin en phase hétérogène suppose la présence au même instant et au même lieu :

- La phase liquide sursaturée.

-Un certain nombre d'ions libres dans une configuration qui permet d'amorcer la croissance [14].

#### **1.3.3.** Croissance cristalline

Le milieu de croissance agit sur les facteurs cinétiques responsables de l'avancement des faces de différentes manières.

- Tout d'abord, par l'intermédiaire du solvant qui s'adsorbe plus ou moins sur les faces et ne les freine pas toutes de façon identique.
- Le solvant agit aussi par l'intermédiaire de la solubilité. Plus la solubilité est grande, donc plus la concentration dans la solution est grande, plus la cinétique de croissance est grande.

La température, si elle n'est pas imposée, permet aussi d'obtenir des cinétiques extrêmement différentes.

- Le milieu de croissance intervient aussi au niveau des processus de solvatation, de désolvatation et de formation des complexes.
- En général, plus les complexes formés par les molécules de soluté avec les constituants de la solution sont stables, plus la cinétique de croissance est faible [15].

#### 1.4. Conséquences liées aux dépôts de sel

Les dépôts de sels présentent généralement les inconvénients suivants au niveau des équipements des unités de traitement du brut :

#### 1.4.1. Bouchage des équipements

Les sels qui se trouvent sous forme dissoute dans l'eau se précipitent sur les parois des tubes des échangeurs de chaleur et fours et causent les problèmes suivants :

- Augmentation des pertes de charge qui implique une réduction de débit ou augmentation de la vitesse de passage (qui gênera le transfert de chaleur).
- Diminution du coefficient de transfert dans la batterie des échangeurs car les sels sont de mauvais conducteurs de chaleur d'où une augmentation de température de peau ou risque de ruptures des tubes ce qui implique :
  - Le changement des paramètres de marche des unités.
  - Augmentation du coût d'exploitation des unités [16].

Les dépôts causent aussi des pertes d'énergie par suite d'une mauvaise transmission de chaleur, un supplément de consommation d'énergie de pompage et des arrêts pour le nettoyage ou le remplacement du matériel.

#### 1.4.2. La corrosion

Les conséquences du non protection des équipements de transport, de stockage et de traitement peuvent être catastrophiques pour les compagnies pétrolières. Il y a eu de nombreux exemples de fuites de pétrole et de dégagement de gaz à cause des éclatements générés par des attaques de corrosion dans les canalisations, les fonds de réservoirs. Et les pompes. Ces attaques sont non seulement, comme conséquence la perte de pétrole brut, mais elles constituent également un vrai risque sur I 'environnement [17]

#### 1.5. Moyens de lutte contre les dépôts

#### 1.5.1. Nettoyage mécanique

Ce procédé utilise une tringle constituée d'une tige d'une longueur d'environ douze mètres; son extrémité est constituée d'un outil en forme d'arêtes tranchantes qui seront en contact avec les dépôts.

Grâce à une grande rotation de la tige et avec l'aide d'un jet d'eau en simultané, on peut éliminer le tartre. Cependant ce procédé présente plusieurs inconvénients :

-Nécessite beaucoup de temps, presque un mois ce qui entraîne une perte de la production ou diminution du rendement de l'unité.

- Nécessite une grande énergie
- Risque d'abîmer la peau des faisceaux [18].

#### 1.5.2. Nettoyage chimique

Parmi les moyens de lutte contre les dépôts, le premier qui vient à l'esprit est le traitement de l'eau pour éliminer les sulfates lorsqu'il est possible ; en précipitant ceux-ci par BaCl<sub>2</sub> suivant la réaction suivante :

$$SO_4^{2-} + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4 + 2Cl^{-}$$

C'est en effet la solution idéale, mais lorsqu'il s'agit de traiter 30.000 m<sup>3</sup> par jour, on se rend compte que cette solution est impraticable [19].

Lorsqu'on ne peut pas empêcher le sulfate de Baryum de se former, on fait appel à des produits chimiques qui doivent agir soit comme inhibiteur de précipitation, soit comme modificateur de morphologie cristalline.

En premier lieu, on utilise des produits à base de l'acide éthylène diamine tétra-acétique (EDTA), ceux-ci complexent les ions bivalents et les empêchent de réagir avec des anions, ils doivent être utilisé en quantités stœchiométriques, ce qui peut causer des problèmes de rentabilité [20]

Les acidulant sont aussi utilisés. Leur rôle est d'abaisser le pH du système, leur fonction est de réduire la proportion d'ions carbonates présentes dans le système [21].

Des polymères naturels comme l'amidon, la gomme adragante, la cellulose carboxyle méthylique, les algines, les tannins, les lignosulfonates et la gélatine ont été employés la première fois pour la lutte contre les dépôts. Ces substances sont des modificateurs bien connus de leur taille en cristal. Cependant, elles tendent à s'oxyder à température élevée et peuvent favoriser la décomposition du dépôt au carbone. En outre, des quantités relativement grandes sont exigées pour affecter l'entartrage [21].

Il faut noter que les dépôts de sulfate de baryum sont très difficiles à éliminer, malgré l'injection d'un inhibiteur de dépôts [22].

#### 1.6. Sulfate de baryum

Le sulfate de baryum BaSO<sub>4</sub> est un composé blanc très utilisé dans l'industrie depuis de nombreuses années. Il est présent en quantités sous forme de minerai, désigné par le terme ''baryte''. Il intervient dans la fabrication des verres, de certaines peintures, de revêtements de sols et dans l'industrie papetière. Il est souvent considéré comme un précipité de référence dans l'étude de la précipitation [23]. De nombreux travaux sont consacrés à l'étude de ce système [24, 25]. Mais le sulfate de baryum est, surtout, connu pour les problèmes qu'il pose sur les sites d'extraction, notamment offshore, du gaz et du pétrole.

Certaines analyses chimiques ont utilisé la formation du précipité de BaSO<sub>4</sub> pour déterminer la concentration en  $SO_4^{2-}$  dans une solution. Il a été reconnu plus tard que dans de telles procédures, le sulfate de baryum n'est pas pur et peut contenir différents anions et cations ; la cause de cette contamination est l'adsorption. Le BaSO<sub>4</sub> est contaminé par différents ions étrangers quand il précipite dans certains systèmes de mélanges de sels [23].

#### 1.6.1. Structure cristalline du sulfate de baryum

Les cristaux de sulfate de baryum BaSO<sub>4</sub> comme sont, d'une part, orthorhombiques à mailles très voisines, d'autre part, ils sont de nature poreuse avec tendance à absorber les ions étrangers qui peuvent co-précipiter.

Le sulfate de baryum cristallise dans le système orthorhombique. Ses paramètres de maille varient selon les auteurs. Miyake [26] obtient :

La masse molaire du sulfate de baryum BaSO<sub>4</sub> est égale à 233,4 g/mol, sa masse volumique est de 4500 kg/m<sup>3</sup> et son volume molaire de 19,3.10<sup>3</sup> m<sup>3</sup>/mol.

#### 1.6.2. Cinétique de croissance du dépôt de sulfate de baryum

Les premiers travaux sur la cinétique de nucléation du sulfate de baryum ont été proposés par Nielson [27]. Ses expériences ont permis d'étudier la cinétique de nucléation du BaSO<sub>4</sub> en comptant le nombre de particules produites par microscope et en mesurant le temps d'induction en faisant varier la sursaturation initiale. Selon Nielsen et Toft [28] la diffusion à l'interface devient limitant quand la vitesse de croissance devient supérieure à 10-8 m/s et la vitesse de croissance varie alors linéairement avec la sursaturation [29].

Quand la sursaturation est trop élevée, le transfert de matière vers l'interface devient l'étape limitante dans le processus de croissance. D'après Nielsen [29], la limite de sursaturation entre les deux régimes est proche de 32 (ce qui correspond à une concentration des réactifs après mélange de 4.10<sup>-4</sup> mol/L), mais Aoun [24] n'observe pas le passage en régime diffusionnel dans son étude limitée à un rapport de sursaturation de 100. La nucléation primaire homogène devient prédominante par rapport à la nucléation hétérogène pour une sursaturation supérieure à environ 400 [30].

#### 1.6.3. Solubilité de sulfate de baryum

Le sulfate de baryum BaSO<sub>4</sub> est, en effet, le sel de sulfate qui a la plus faible solubilité. A 25 °C, Rosseinsky [31] mesure par conductimétrie une solubilité égale à 1,04 \*10<sup>-5</sup> mol/L soit 2,5 mg/L.

Le produit de solubilité du BaSO<sub>4</sub> à 25°C est égal à 1,10.10<sup>-10</sup> [32]. Le tableau, ci-après, regroupe quelques produits de solubilité à 25 °C de certains sulfates.

Elément	BaSO <sub>4</sub>	SrSO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub>	
Produit de solubilité Ks	1,1.10 <sup>-10</sup>	2,8.10 <sup>-7</sup>	6,1.10 <sup>-5</sup>	
Solubilité ' s' (mol/L)	1,05.10-5	5,3.10-4	7,8.10 <sup>-3</sup>	

Tableau I.1. 1: Produits de solubilité de quelques sulfates

La solubilité a été mesurée par Kohlrausch dont voici les résultats exprimés en mg de sel par 100 cm<sup>3</sup>d'eau.

T (°C)	0,77	3,33	18	26,75	34
BaSO <sub>4</sub> (mg/100mL)	0,171	0,207	0,230	0,266	0,291

Tableau I.1. 2: solubilité de sulfate de baryum en fonction de la température [10]

Ces valeurs ne varient pas beaucoup d'un auteur à un autre, en particuliers on peut citer les données de Cowan et Weintritt.

Tableau I.1. 3: Solubilité de sulfate de baryum en fonction de la température [33].

<b>T</b> (° <b>C</b> )	0	10	18	30	50
BaSO <sub>4</sub> (mg/100mL)	0.115	0.20	0.226	0.285	0.336

#### 1.6.4. Effet de certains paramètres sur la formation de sulfate de baryum

La solubilité du sulfate de baryum BaSO<sub>4</sub> augmente avec l'augmentation de la température. Ainsi, les expériences montrent que la solubilité du sulfate de baryum dans l'eau distillée à 25°C est entre 2,3 mg/L et 3,9 mg/L. Moins de précipitation se produit à des températures élevées [34, 35, 8].

Les sels dissous dans l'eau favorisent la solubilité du BaSO<sub>4</sub>, comme dans le cas du CaCO<sub>3</sub> et du CaSO<sub>4</sub>. Par exemple, 100 mg/L de NaCl augmentent la solubilité de BaSO<sub>4</sub> de 2,03 à 31 mg/L à 25°C et de 3,9 à 65 mg/L à 95°C [36].

La solubilité des sels augmente avec la diminution du pH et cela est dû à la forte activité des ions H<sup>+</sup>. En effet, en présence d'un pH acide, l'activité du H<sup>+</sup> est si forte qu'elle attaque facilement le dépôt, par contre avec un pH basique il est constaté la formation des hydroxydes qui augmentent la masse de dépôt et diminuent la solubilité.

La présence de sels dans la solution diminue les coefficients d'activité des ions  $Ba^{2+}$  et  $SO_4^{2-}$  et augmente donc la solubilité du BaSO<sub>4</sub>. Cette diminution des coefficients d'activité a pour conséquence la diminution de la sursaturation [37].

# Chapitre 2: Etude de cas- Région de STAH-

#### 2.1. Présentation du champ STAH

La région de STAH est située à 1800 Km au Sud Est d'Alger, à 800 Km au Sud-Est de Ouargla et à 400 Km au Nord-est d'Illizi dont elle relève administrativement. Le climat de type désertique qui règne sur STAH se caractérise par de fortes amplitudes thermiques, mais les valeurs extrêmes des températures saisonnières sont néanmoins adoucies par l'altitude moyenne du relief qui avoisine 700m. Les températures extrêmes oscillent autour de +45°C en été et de -5°C en hiver et les variations journalières atteignent jusqu'à 25°C.

La direction régionale de STAH gère trois périmètres d'exploitation :

- Le périmètre pétrolier de STAH.
- ➢ Le périmètre pétrolier de MEREKSEN.
- > Le périmètre gazier et pétrolier d'ALRAR,



Figure I.2. 1: Situation géographique de la région STAH

Le champ de STAH est situé à 110Km au Nord d'IN-AMENAS, dans le permis d'HASSI-IMOULAYE. Le gisement a été découvert en Septembre 1971 et mis en production en Juin 1975.Le champ STAH exploité près de 21 puits actuellement
Les principaux objectifs de l'exploitation sont constitués par les réservoirs dévoniens F3 et F6 :

- Le réservoir F3 est un anneau d'huile (43m), de profondeur moyenne de 2700m,
- Le réservoir F6 est un anneau d'huile (26m), de profondeur moyenne de 2850m.

#### 2.2. Les réseaux de collectes (Manifold)

Le terme Manifold désigne l'ensemble des conduites et des accessoires affectés à transporter des effluents bruts entre les puits producteurs et le centre de traitement.

#### 2.2.1. Plan réseaux de collecte à STAH

Sur le champ de STAH on rencontre deux types de liaisons (voir Figure I.2.2) de collecte : les liaisons individuelles et les laissons par collecteurs.



Figure I.2. 2: Liaisons de collecte de pétrole brut dans la région de STAH

#### A. Liaisons individuelles

Où les puits sont reliés individuellement au centre de traitement par une ligne de 4 pouces comme le cas de (ST# 2-15). Ce type de liaison offre d'importants avantages techniques :

- Identification immédiate des puits en service ou non sur le centre de traitement.
- Rapidité de passage d'un puits en test.
- Possibilité d'isoler la production des deux puits, s'il y a un problème sur une autre batterie

Par exemple dans le champ de SATH le mélange de l'eau de deux formation F6 et F3 provoque la formation de sulfate de baryum (BASO<sub>4</sub>), pour ce la batterie 3 est réservée pour traiter la production des puits F3.

L'inconvénient est que cette liaison devient très onéreuse si la superficie du champ est importante.

#### **B.** Liaisons par collecteurs

Sur le champ de STAH les puits sont presque tous raccordes aux trois manifolds A, B et C pour que ces derniers soient réalisés, il a été choisir sur le terrain un ou plusieurs point de groupement où aboutissent les lignes individuelles des puits. Ces points sont pris de telle façon que les lignes soient les plus courtes possibles. Ensuite les effluents sont acheminés mélangés par un seul collecteur unique de capacité convenable vers le centre de traitement.

Au point de groupement, des vannes ont été installées, pour permettre l'isolation de la production de chaque puits et de la diriger vers un séparateur de test pour d'éventuels contrôles périodique. Si le séparateur de test se trouve au centre de traitement il faut doubler le collecteur par une ligne de test y aboutissent.

Le collecteur prend un avantage incontesté sur les champs de grande étendue où les puits sont nombreux et sur ceux où le centre de traitement est éloigné. Néanmoins il présente les inconvénients suivants :

- la capacité des conduites se calcule sur des données prévisionnelles d'où risque d'estimation.
- La production entière peut être polluée par celle d'un seul puits émettant de l'eau.

#### 2.2.2. Collectes enterrées et aériennes

Au champ de STAH on rencontre des conduites laissées à la surface de sol par contre les règlements de sécurité exigent en général d'enterrer les conduites par ce que la zone désertique subit de grands écarts de températures, ces lignes sont placées à même le sol en vue de contrôler périodiquement l'état de la conduite, s'il y a des fuites pour intervention. Du point de vue économique c'est pour éviter les dépenses de génie civil et souvent de revêtement mais malheureusement la chose qui n'est prise en compte est que la production est soumise à un grand écart température, qui en modifiant sans cesse l'équilibre polyphasique de la production transportée à travers ces pipes aériens, en outre les températures froides favorisent des dépôts de paraffine ou de sels et parfois dans les conduites à fort GOR où il y a présence d'une grande quantité de gaz, favorise la formation des hydrates, et parfois la variation brusque de température amorce la formation de contraintes mécaniques.

#### 2.2.3. Les réseaux de collectes à STAH

Les réseaux de collecte de STAH est actuellement composé de 21 puits producteurs d'huile qui sont raccordés aux trois manifolds comme suite :

Manifold A: (ST302-44-50-51-52-57-62-63-64-55-59).

Manifold B: (ST7-40-56-54-35-53-37).

Manifold C: (ST13-15).

En fin les puits (ST2-15) sont raccordés directement au centre de traitement par une ligne de 4 pouces.

#### 2.3. Présentation du l'unité de production de STAH

L'unité de production STAH (voir figure I.2.3) est conçue pour stabiliser et séparer le pétrole brut du champ de STAH à partir d'une alimentation mixte des puits producteurs avant qu'il soit expédié vers OHANET.

L'opération consiste à réduire la tension de vapeur d'huile et éliminer l'eau salée de la formation par dégazage successives à trois niveaux de pression (HP, MP et BP) à l'aide des séparateurs horizontaux à trois phases.

L'unité de production de STAH est composée de trois batteries de séparation et une batterie de test (pour connaître les paramètres de fonctionnement des puits producteurs du pétrole brut et du gaz) en parallèles de type horizontal tri phasique, un séparateur gaz-lift, quatre bac de stockage (R1, R2 et R3) de capacité globale 15000m<sup>3</sup> et le quatrième bac R4 de capacité 540m<sup>3</sup>conçu pour la production de la batterie de test, une pomperiez et un manifold d'arrivée des puits. Le champ STAH exploite près de21 puits d'huile actuellement avec une capacité totale de traitement de 663 m<sup>3</sup>/h.



Figure I.2. 3: Unité de production STAH

#### 2.3.1. Description du procédé

A partir de la tête de puits, l'huile est acheminée vers un manifold soit A, B, C et certains puits sont raccordés directement à l'unité de production par des lignes individuelles.

Les trois manifolds sont reliés à l'unité par des lignes 10" (A, B et C) et par des lignes 8" (A, B et C) et par des lignes 4"(A, B et C), afin de dévier la production selon le besoin d'exploitation.

Le mélange (huile, gaz et eau) venant des puits via les manifolds constitue l'alimentation des séparateurs HP (voir figure I.2.4) opérant à une pression au voisinage de 13 bars, la séparation s'effectue sous la différence de densité, le gaz passe en tête et acheminé vers le compresseur HP de la station de compression, (une partie de ce gaz est utilisée comme gaz lift).

L'huile passe sous contrôle de niveau vers le séparateur MP à l'aide d'une vanne régulatrice de niveau, pour subir un deuxième flash.

Le gaz récupéré à partir du séparateur MP est envoyé vers la station de compresseur comme charge du compresseur BP.

L'huile sortante du séparateur MP sous contrôle de niveau alimente le séparateur BP pour subir un troisième flash. Le séparateur BP fonctionnant approximativement à 0,15 bars effectifs.

Le gaz passe en tête au circuit d'alimentation compresseur BP et l'huile brut s'écoule par gravité vers un des bacs de stockage. L'eau séparée dans les trois séparateurs est purgée vers bourbier.



Figure I.2. 4: Batterie de séparation de pétrole brut

#### 2.3.2. Mécanisme de séparation

L'huile gazée arrive à une extrémité et est projetée sur un déflecteur brisant l'émulsion. Par différence de densité, l'huile tombe au fond du cylindre (chambre de décantation), le gaz s'accumulant dans la partie supérieure, est traverse un certain nombre de chicanes qui retiennent les gouttelettes d'huile, puis à travers un dernier tamis dit extracteur de brouillard, avant de partir par une sortie supérieure.

Dans la chambre de décantation, l'huile ayant une certaine hauteur, passe par-dessus une cloison (pour empêcher les vagues) et s'accumule dans son compartiment, en suite l'huile est soutirée à la partie inférieure.

Il est noté qu'un tel appareil travaille à une certaine pression (sélectionnée pour obtenir la récupération maximale en fonction de la température et des caractéristiques de l'effluent). Cette pression fournit l'énergie nécessaire pour chasser l'huile à la partie inférieure afin de conserver toujours une garde d'huile à la sortie et éviter l'échappement du gaz par la sortie d'huile, cette sortie est contrôlée par une vanne automatique, dont l'ouverture et la fermeture sont commandé par un flotteur.

La pression dans le séparateur est maintenue à une valeur donnée par une vanne automatique sur la sortie gaz, commandée par un contrôleur de pression.

Tableau I.2. 1: Capacité de traitement de l'unité de

sépara	tion STAH
Capacité	de traitement
Batterie 01	
Batterie 02	663 m <sup>3</sup> /h
Batterie 03	
Séparateur MP4	

Tableau I.2. 2: Dimension des réservoir	rs
---	----

BAC	HAUTEUR	VOLUME
	(mm)	(m <sup>3</sup> )
R1	11488	5000
R2	11488	5000
R3	11488	5000
R4	11041	500

Tableau I.2. 3: Paramètres de fonctionnement de l'unit	té de séparation STAH
--	-----------------------

		Gisement	Débit (m <sup>3</sup> /h)	Pression de	
		traité		service (bar)	
	HP		33	13	
Batterie test	MP	F6/F3	33	2-3	
	HP		77	13	Température de
Batterie 1	MP	F6	77	2-3	traitement :
	HP		77	13	5°C à 45°C
Batterie 2	MP	F3	77	2-3	
	HP		476	13	
Batterie 3	MP	F3	1112	1	

#### 2.3.3. Les problèmes d'exploitation à l'unité de séparation STAH

- Entraînement de l'huile avec gaz vers station de compression
- Entraînement de l'huile avec l'eau vers bourbier.
- Emulsion énorme (eau purgé jaune).
- Problème de sulfate de baryum

- Problème de givrage à des basses températures.
- Problème de dépôt bas.
- ➤ Salinité élevée.
- Problème de corrosion chimique

#### 2.4. Le problème de sulfate de baryum dans l'unité de séparation STAH

Dans l'industrie du pétrole les dépôts qui se forment au cours de l'exploitation représentent une véritable calamité, contre laquelle les producteurs de pétrole luttent depuis plusieurs décennies, sans trop de succès d'ailleurs.

De façon générale, les problèmes posés par les dépôts de sulfates de baryum proviennent de l'incompatibilité de deux eaux, ce problème existe dans l'unité de séparation STAH depuis sa mise en fonction.

Le dépôt de sulfate de baryum se forme à cause de l'incompatibilité entre les eaux de réservoir F3 et les eaux de réservoir F6 ; les eaux de réservoir F3 sont chargées de cations de baryum  $Ba^{+2}$  tandis que les eaux de réservoir F6 sont chargées d'inions sulfates  $SO_4^{2-}$ , le mélange de ces deux eaux conduit à la formation de dépôt de sulfate de baryum  $BaSO_4$ .

La formation de ce dernier dans les parois internes des conduites restreint les sections de passage (voir figure I.2.5), donc la diminution de l'écoulement des eaux. De plus, il bloque les vannes automatiques LCV que soit les LCV de purge d'eau ou les LCV de niveau d'huile.

Pour diminuer la formation de sulfate de baryum au niveau de l'unité de séparation SATH, Le procès actuel repose sur la séparation entre les deux réservoirs, les puits F3 et les puits F6. Pour la réalisation de cette proposition il faut des modifications mécaniques pour assurer que les puits F3 et les puits F6 traité séparément.



Figure I.2. 5: Dépôt de sulfate de baryum au niveau de l'unité de production STAH



Figure I.2. 6: Schéma récapitulatif de l'unité de séparation STAH ainsi que les zones de formations de la baryte

## Chapitre 3: Méthodes physiques d'Analyses

#### **3.1. Diffraction par rayons X**

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace.

#### 3.1.1. Principe de la méthode

La technique de diffraction des rayons X s'appuie sur le fait qu'un réseau cristallin est constitué d'un empilement de familles de plans réticulaires parallèles et équidistants. Le faisceau de rayons X incident est réfléchi partiellement par le premier plan. Le faisceau non réfléchi "tombe" sur le deuxième plan pour être à nouveau partiellement réfléchi. Et ainsi de suite. Pour que les ondes diffusées par les différents plans soient en phase et que l'intensité totale de l'onde diffusée soit importante, il faut (relation de Bragg) :

$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{1}$$

Où d est la distance des plans réticulaires,  $\lambda$  la longueur d'onde et n l'ordre de la réflexion. Cette relation, montre qu'il suffit de mesurer les angles de Bragg ( $\theta$ ) pour déterminer les dimensions et la forme de la maille élémentaire du cristal. Les amplitudes des ondes réfléchies permettent de déterminer la structure atomique du motif [38].



Figure I.3. 1: Principe de la loi de Wulff-Bragg [38]

#### 3.1.2. Les différentes méthodes de diffraction des rayons X

L'équation de Bragg (1) comporte deux paramètres expérimentalement variables,  $\theta$  et  $\lambda$ . Pour réaliser les conditions de diffraction sur une famille de plans (hkl), un seul des deux paramètres peut être arbitrairement fixe. Le choix du paramètre variable détermine deux groupes de méthodes de diffraction des rayons X :

-  $\theta$  fixe,  $\lambda$  variable : méthode de Laue.

-  $\lambda$  fixe,  $\theta$  variable : méthode du cristal tournant ou méthode de poudres [39].

#### 3.1.2.1. Méthode de Laue

Elle s'applique aux monocristaux (ou gros grains). L'échantillon est fixe et les plans cristallins ont donc une orientation fixe par rapport au faisceau de rayons X incident. Le faisceau étant polychromatique, chaque plan cristallin (hkl) pouvant donner lieu à diffraction donnera un faisceau diffracté (Figure I.3. 2). Cette méthode sert principalement à l'orientation cristallographique des monocristaux [40].



Figure I.3. 2: Méthode de Laue [40]

#### 3.1.2.2. Méthode des poudres

Elle tire son nom du fait que l'échantillon examiné est réduit en une fine poudre constituée de particules orientées au hasard. Le faisceau de rayons X est monochromatique et il n'y aura diffraction que lorsque ce faisceau fait un angle  $\theta$  (solution de la loi de Bragg) avec une famille de plans cristallins pouvant donner lieu à diffraction. Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille de plans {hkl} donnant lieu à diffraction, de telle sorte que l'on obtiendra simultanément tous les faisceaux susceptibles de diffracter : ces faisceaux forment des cônes de demi-angle au sommet 2 $\theta$  (Figure I.3.3).

Cette méthode pourra s'appliquer également à un échantillon massif poly-cristallin formé de petits grains qui sont équivalents aux particules de la poudre [40].



Figure I.3. 3: Méthode des poudres [40]

#### **3.2.** Spectromètre d'absorption atomique

La Spectromètre d'absorption atomique (SAA) étudie les absorptions de lumière par l'atome libre. C'est une des principales techniques mettant en jeu la spectroscopie atomique dans le domaine UV-visible utilisée en analyse chimique. Elle permet de doser un certain nombre d'éléments chimiques (métaux et non métaux). Les applications sont nombreuses étant donné qu'on atteint couramment des concentrations inférieures au mg/L (ppm) [41].

#### 3.2.1. Principe de la méthode

la SAA est un processus qui se produit lorsqu'un atome appartenant à l'état fondamental passe à l'état excité par l'absorption d'une énergie sous la forme d'un rayonnement électromagnétique qui correspond à une longueur d'onde spécifique. Le spectre d'absorption d'un élément est constitué d'une série de raies de résonance toutes originaires de l'état fondamental et finissent dans différents états excités.

En générale, la raie de transition entre l'état fondamentale et le 1<sup>er</sup> état excité définit la plus forte capacité d'absorption, c'est la raie habituellement utilisée. Une partie de l'énergie de la radiation incidente est absorbée par les atomes [41].

On peut déterminer les concentrations des échantillons en comparant les quantités de rayonnement absorbées par ces derniers avec la quantité de radiation absorbée par les standards. La lecture sur l'appareil peut être calibrée de façon à afficher les concentrations de l'échantillon directement.

#### 3.2.2. Appareillage

Tout instrument d'absorption atomique contient les mêmes éléments de base, à savoir :

- une source de lumière (lampe) qui produit une radiation caractéristique de l'élément à doser à la longueur d'onde λ<sub>0</sub>
- un système pour moduler le rayonnement provenant de la source ;
- un atomiseur (flamme) dont le rôle est de produire un nuage d'atomes à l'état fondamental ;
- un monochromateur qui sert à éliminer toutes les radiations autres que celle à la longueur d'onde  $\lambda_0$ ;
- un détecteur couplé à un système électronique pour enregistrer et traiter les signaux.



Figure I.3. 4: Principe de l'absorption atomique [41]

#### 3.3. Microscope Electronique à Balayage (MEB)

#### 3.3.1. Appareillages et principe de la méthode

Le Microscope Electronique à Balayage (MEB) Quanta produit des images agrandie d'une variété d'échantillon, atteignant des grandissements 1.000.000 x, créant des images de haute 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 Vaccum 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 dégazante 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 [41].



Figure I.3. 5: Microscope Electronique à Balayage (Quanta 650)

#### 3.3.3. Microanalyse (EDX)

Le Microscope Electronique à Balayage est couple 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 [41].

#### 3.4. Spectrométrie de masse à plasma induit (ICP)

#### 3.4.1. Principe de la méthode

Les techniques analytiques à plasma induit (ICP, abréviation de l'anglais « Inductively Coupled Plasma » peuvent mesurer quantitativement la teneur en éléments d'un matériau, dans une fourchette allant du ppt (partie par trillion américain, c'est à-dire par billion français) au pourcentage massique. Les seuls éléments qui ne peuvent être mesurés par ces méthodes sont : l'hydrogène H, le carbone C, l'oxygène O, l'azote N et les halogènes.

Les échantillons solides doivent être mis en solution, généralement par digestion acide. Cette mise en solution peut éventuellement être assistée par micro-ondes ou par bombes permettant une montée en température et pression élevées.

Une fois l'échantillon mis en solution, il est ensuite vaporisé au cœur d'un plasma induit d'argon, qui peut atteindre des températures de 8000 °C. À une température aussi élevée, toute substance à analyser subit une atomisation, une ionisation et une excitation thermique. Elle peut alors être détectée et quantifiée, soit avec un Spectromètre à Emission Optique (OES), soit avec un Spectromètre de Masse (MS) [42].

#### 3.4.2. Spectrométrie à Emission Optique couplée à l'ICP (ICP-OES)

La Spectrométrie à Emission Optique couplée à l'ICP (ICP-OES) repose sur l'excitation thermique des ions dans le plasma et l'analyse de la lumière émise par ces ions excités. Chaque élément émet des longueurs d'onde caractéristiques. Les longueurs d'onde sont alors séparées, identifiées et leurs intensités mesurées par un spectromètre. La concentration élémentaire est ensuite déterminée par confrontation à une calibration externe [42].



Figure I.3. 6: Principe de la Spectrométrie à Emission Optique couplée à l'ICP (ICP-OES) [42]

#### 3.4.3. Spectrométrie de Masse couplée à l'ICP (ICP-MS)

La Spectrométrie de Masse couplée à l'ICP (ICP-MS) repose quant à elle sur la séparation des ions générés par le plasma d'argon en fonction de leur rapport masse sur charge m/z. Les ions ainsi séparés sont alors identifiés et comptabilisés, ce qui permet un calcul des concentrations élémentaires présentes dans le matériau par l'intermédiaire d'une calibration externe. La Spectrométrie de Masse couplée à l'ICP offre une sensibilité extrêmement élevée (et ainsi, des seuils de détection très bas) pour un large éventail d'éléments [42].



Figure I.3. 7: Principe de la spectrométrie de Masse couplée à l'ICP (ICP-MS) [42]

## **Chapitre 4 : Modélisation**

#### 4.1. Modélisation d'un phénomène

Mathématiquement, la quantité recherché exprimée par 'Y' correspond à la réponse du processus expérimental xi avec, i=1,2,...k. La fonction qui relie la réponse 'Y' aux facteurs 'k' prend la forme polynomiale avec un degré maximum de 2 [43]. Selon l'équation suivante :

$$Y = \sum_{i=1}^{k} a_i x_i + \sum_{i,j=1}^{k} a_{ij} x_i x_j$$
(2)

Cet algorithme exprime l'influence des différents paramètres étudiés sur la réponse. La quantité 'Y' est la valeur mesurée correspondant à la masse du dépôt de sulfate de baryum.

Dans l'équation 1,  $a_0$ ,  $a_i$ ,  $a_{ij}$ ,  $a_{ii}$ , sont des coefficients inconnus calculées à partir de mesures expérimentales, ils correspondent à l'effet des interactions entre les facteurs dans le plan factoriel.

#### 4.2. Validation d'un modèle mathématique

La validation du modèle est l'une des étapes la plus importante de notre travail. Elle permet de vérifier l'accord entre les valeurs obtenue expérimentalement et les valeurs prédites par le modèle. De ce fait notre modélisation a été vérifiée par des tests expérimentaux.

#### 4.2.1. Test de Fisher-Snedecor

Le test de Fisher consiste à comparer la somme des carrés des écarts due uniquement à la régression (donc au modèle), avec la somme des carrés des résidus.

Précisons ces notions en introduisant un vocabulaire spécifique à l'analyse de variance. On notera par la suite  $Y_i$  les réponses observées lors de la réalisation des expériences et  $Y_i$  cal la réponse calculée à l'aide du modèle linéaire. On notera, de même,  $Y_{moy}$  la moyenne des réponses [44].

On définit alors deux types de "variations" :

- La variation due à la liaison linéaire :

$$SCEL = \sum (Yi cal - Y moy)^2$$
(3)

SCEL se lit : "somme des carrés des écarts dues à la liaison".

- La variation résiduelle :

$$SCER = \sum (Yi - Yi cal)^2$$
(4)

SCER se lit : "somme des carrés des écarts des résidus".

On définit de plus un "carré moyen" qui est le quotient d'une somme de carrés par son degré de liberté.

SCEL aura (p-1) degrés de liberté (p est le nombre de coefficients estimé à partir du modèle).

SCER aura (n - p) degrés de libertés (n est le nombre d'expériences réalisées).

SCET aura (n - 1) degrés de liberté.

En outre, on note CML le carré moyen associé à SCEL, et CMR le carré moyen associé à SCER.

Variation due à	Somme des carrés	DDL	Carré moyen	F
Liaison	SCEL	p - 1	$\frac{\text{SCEL}}{\text{p-1}} = \text{CML}$	$F_{obs} = \frac{CML}{CMR}$
Résidus	SCER	n - p	$\frac{\text{SCER}}{\text{n}-\text{p}} = \text{CMR}$	

Tableau I.4 1: Analyse de variance

Le test F permet alors de comparer pour un risque fixé à l'avance le  $F_{obs}$  que l'on a calculé dans le tableau précédent avec un F critique ( $F_{cr}$ ) lu dans la table de Fisher-Snedecor avec (p-1) et (n - p) degrés de liberté. Le test est la suivant :

- Hypothèse H<sub>0</sub> : " les deux carrés moyens sont de même grandeur" et donc la régression n'est pas significative
- Hypothèse H1 : " le carré moyen dû à la régression est significativement plus grand que le carré moyen dû aux résidus" donc la régression est globalement significative

La règle du test de Fischer est alors :

- Si F<sub>obs</sub> est inférieure au F critique, on accepte l'hypothèse H<sub>0</sub>.
- Si F<sub>obs</sub> est supérieur au F critique, on accepte l'hypothèse H1.

## Partie II : Etude Expérimentale

# Chapitre 1: Echantillonnage et protocole expérimental

#### 1.1. Description des échantillons

#### 1.1.1. Les eaux

Nous avons prélevé nos deux échantillons d'eaux notés « eau de gisement F3 » prévenant d'une profondeur moyenne de 2700m et « eau de gisement F6 » prévenant d'une profondeur moyenne de 2850m, au cours de notre séjour dans la région de STAH. Les deux eaux sont prélevées au cours de la séparation pour assurer l'homogénéité des échantillons.



Figure II.1. 1: Echantillons: Eaux de gisement (F3 et F6)

Les conditions de prélèvement des deux eaux sont regroupées dans le tableau I.1.

Paramètres	Pression (bar)	Température (°C)	Volume (L)	Prélevés le
Eau de gisement F3	12.5	40	4	06-04-2018
Eau de gisement F6	13	37	4	06-04-2018

Tableau II.1. 1: Conditions d'échantillonnages

#### 1.1.2. Dépôt solide

Un dépôt solide a été prélevé au sein de l'unité de production STAH, présent à l'intérieur d'une des canalisations (pipelines) de transport des eaux séparées du pétrole brut. Cette canalisation a été enlevée à cause de la restriction de sa section (bouchage) causé par la formation des dépôts. Visuellement, Il s'agit d'un solide blanc avec une petite couche mince noire (Voir figure I.2.5)



Figure II.1. 2: Echantillon du dépôt solide

#### 1.2. Protocole Expérimental

Les manipulations ont été faites selon les étapes citées sur l'organigramme ci-dessous :



Figure II.1. 3 : Protocole éxpérimental

#### 1.2.1. Analyses physico-chimiques des eaux de gisement

Dans un premier lieu, la connaissance des caractéristiques physico-chimiques des deux eaux et de leurs compositions est nécessaire avant l'étude de la déposition afin de prévoir la nature des sels précipités.

L'ensemble des techniques d'analyses utilisées sont décrites dans l'annexe, à savoir :

- Détermination de la teneur en sodium Na<sup>+</sup>, potassium K<sup>+</sup>, calcium Ca<sup>+</sup>, magnésium Mg<sup>2+</sup> et en strontium Sr<sup>2+</sup> par spectrométrie d'absorption atomique,
- Détermination de la teneur en Fe<sup>2+</sup> par spectrométrie d'émission atomique par plasma induit (ICP-OES),
- Dosage par volumétrie de l'alcalinité (Carbonates et Bicarbonates),
- Dosage des chlorures volumétrie,
- Dosage des sulfates SO4<sup>2-</sup> et de baryum Ba<sup>2+</sup> par turbidimètre,
- Détermination des matières en suspension MES par filtration.

#### 1.2.2. Caractérisation du dépôt solide

#### 1.2.2.1. Analyse par Diffraction Rayons X (DRX)

Pour identifier les sels présents dans le dépôt solide, une partie de ce dernier est analysé par un diffractomètre de rayon X (PANalytical XPERT-PRO). L'échantillon est soumis à un faisceau de rayons X monochromatique produit par une anticathode de cuivre de longueur d'onde  $\lambda$ =1,5418 A°, bombardée par des électrons (émis par un filament de tungstène) accélérés sous une tension de 45 kV, le temps du pas est de 87,2256 s. Les données sont traitées par le logiciel HighScorePlus de PANalytical.



Figure II.1.4: Diffractomètre PANalytical : XPERT-PRO

#### 1.2.2.2. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Pour mieux voir la structure et la morphologie du dépôt, une autre technique d'analyse aussi importante qui est le microscope électronique à balayage, nous a permis de caractériser le dépôt. Le MEB couplé à la microanalyse EDX permet aussi de déterminer la composition chimique élémentaire du dépôt (en % massique).

### **1.2.3.** Etude de compatibilité des eaux d'injection du F3 et du F6 dans les conditions de surface

## **1.2.3.1.** Etude de l'influence du taux de contribution de chaque eau dans le mélange sur la déposition

Le but de cette partie est d'étudier la compatibilité des deux eaux en préparant différents taux de mélange (en volume) de ces derniers et déduire le taux critique de déposition : taux de mélange où on a obtenu le maximum de dépôts (Norme : NF 90).

L'incompatibilité des eaux a été étudiée par précipitation des sulfates présents dans l'eau de gisement F6 avec les ions de baryum présents dans l'eau de gisement F3 en déterminant la masse du dépôt BaSO<sub>4</sub> pour chaque rapport (eau de gisement F3/Eau de gisement F6) par les mesures gravimétriques. Les rapports de volume des mélanges étudiés sont : 10/90, 20/80, 30/70, 40/60, 50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10. Ensuite, les filtrats sont analysés afin de déterminer les teneurs en baryum et en sulfates qui n'ont pas réagis (Figure II.1.5)

Les manipulations ont été effectuées dans les conditions de laboratoire : pression (1atm) et une température (23°C).

#### 1.2.3.2. Etude de l'influence du pH sur la déposition

Le premier paramètre que nous avons fait varier est le pH pour voir son l'influence sur la déposition. Pour mieux visualiser l'influence de ce paramètre, nous avons sélectionné quatre (04) taux de mélange (rapport eau de gisement F3/ eau de gisement F6 en %volumique) dont la masse de dépôt était importante.

#### 1.2.3.3. Etude de l'influence de la température sur la déposition

Dans cette partie, nous allons augmenter la température à  $45^{\circ}$ C en gardant les mêmes valeurs des taux des mélanges et les mêmes valeurs du pH. Concernant le mode opératoire, cette foisci au lieu d'agiter les mélanges, nous allons les mettre dans des flacons en verre bien fermés et les laisser pendant 48h dans une étuve réglée préalablement à T=45°C.



Figure II.1. 5: Test de compatibilité des eaux dans les conditions de surface

## **Chapitre 2 : Résultats et Discussions**

#### 2.1. Analyses physico-chimiques des eaux de gisement

Le tableau II.2.1 regroupe l'ensemble des résultats des analyses des caractéristiques/compositions de l'eau de gisement F3 et l'eau de gisement F6.

	Eau du gisement F3		Eau du gisement F6		
pH (à 23°C)	5	5.38	4.	4.90	
Conductivité (ms/cm)	10	08.20	97	.20	
Turbidité (NTU)	Ş	867	2.	36	
MES (mg/L)	-	572	1′	77	
Cations	mg/L	méq/L	mg/L	méq/L	
Ca <sup>2+</sup>	7824	391.20	4846	242.30	
$Mg^{2+}$	2281	185.58	2751	226.23	
Fe <sup>2+</sup>	0.87	0.03	2.78	0.10	
Sr <sup>2+</sup>	151.0	3.45	92.77	2.12	
Ba <sup>2+</sup>	72	1.05	00	00	
Na <sup>+</sup>	18490	803.91	17560	763.48	
<b>K</b> <sup>+</sup>	584.60	14.99	885.10	22.69	
Total		1400.21		1256.92	
Anions	mg/L	méq/L	mg/L	méq/L	
Cl-	47869.79	1350.08	45472.89	1282.48	
CO3 <sup>2-</sup>	00	00	00	00	
HCO3 <sup>-</sup>	28.06		15.25	0.25	
SO4 <sup>2-</sup>	00	00	105	2.19	
Total		1378.14		1284.92	
Extrait sec (g/L)	173.47		104.76		

Tableau II.2. 1: Caractéristiques physico-chimique des eaux de formation (F3 et F6)

A la lumière des résultats obtenus on peut déduire que :

- Les deux eaux analysées sont équilibrées ioniquement; la somme des cations est égale à la somme des anions en méq/L.

L'eau de gisement F3 est caractérisée par la présence d'ions baryum et l'absence d'ions sulfate, tandis que l'eau de gisement F6 est individualisé par la présence d'ions sulfate et l'absence d'ions baryum, ce qui explique la formation des dépôts de sulfates de baryum (cette déduction sera confirmé par les analyses suivantes).

#### 2.2. Caractérisation du dépôt solide

#### 2.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse minéralogique par RX est exprimée par le spectre suivant :



Figure II.2. 1: Diffractogramme de dépôt solide

L'analyse minéralogique par diffractométrie des rayons X a révélé que le dépôt est composé majoritairement de sulfate de baryum (Baryte).

#### 2.2.2. Microscope Electronique à Balayage

Une autre technique d'analyse aussi importante qui est le microscope électronique à balayage couplé à la microanalyse EDX, nous a permis de caractériser le dépôt.

L'observation topographique par microscope électronique à balayage (MEB) permet d'avoir des informations sur l'homogénéité, la forme des agrégats de notre échantillon.

Plusieurs zones ont été observées, pour cerner la constitution de l'ensemble de l'échantillon. Ces informations sont regroupées sur les figures ci- dessous :



Figure II.2. 2: Micrographie MEB du dépôt solide -Zone 1-

Figure II.2. 3: Micrographie MEB du dépôt solide -Zone 2-



Figure II.2. 4: Micrographie MEB du dépôt solide -Zone 3-

Figure II.2. 5: Micrographie MEB du dépôt solide -Zone 4-



Figure II.2. 6: Micrographie MEB du dépôt solide -Zone 5-



Figure II.2. 7: Micrographie MEB du dépôt solide -Zone 6-

La spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie permet de tracer des spectres dispersifs avec en abscisse les énergies des photons et en ordonnée le nombre de photons reçus. Ces spectres sont représentés sur les figures ci-après :



Figure II.2. 8: Spectre de composition élémentaire de dépôt solide - Zone 1-



Figure II.2. 9: Spectre de composition élémentaire de dépôt solide - Zone 2-



Figure II.2. 10: Spectre de composition élémentaire de dépôt solide – Zone 3-



Figure II.2. 11: Spectre de composition élémentaire de dépôt solide – Zone 4-



Figure II.2. 12: Spectre de composition élémentaire de dépôt solide – Zone 5-



Figure II.2. 13: Spectre de composition élémentaire de dépôt solide -Zone 6-

L'analyse EDS permet aussi d'avoir les compositions élémentaires (en % massique) de chaque atome constituant le dépôt solide. L'ensemble des résultats sont regroupés dans les tableaux ci-dessous :

Elément	Pourcentage massique
chimique	(%)
56 <b>B</b> a	36.48
17Cl	28.85
11Na	19.5
$_{16}S$	9.46
<sub>6</sub> C	1.89
<sub>38</sub> Sr	1.63
$O_8$	1.31
20 <b>Ca</b>	0.88
Total	100

 Tableau II.2. 2: Composition chimique élémentaire

 de dépôt solide -Zone 1 

Tableau II.2.	<b>1:</b> Co	omposition	chimique	élémentaire
---------------	--------------	------------	----------	-------------

Elément	Pourcentage massique
chimique	(%)
17 <b>Cl</b>	44.93
11Na	30.86
56Ba	15.79
16 <b>S</b>	4.03
<sub>6</sub> C	3.11
$O_8$	1.28
Total	100

de dépôt solide -Zone 3-

<b>Fableau II.2. 3:</b> Composition chimique élémentaire
de dépôt solide -Zone 2-

Elément	Pourcentage massique
Chimique	(%)
56Ba	68.9
$16\mathbf{S}$	16.30
17 <b>C</b> l	5.38
11Na	2.49
<sub>38</sub> Sr	2.38
8 <b>O</b>	1.89
20Ca	1.78
6C	0.87
Total	100

re
1

de dépôt solide -Zone 4-

Elément	Pourcentage massique
chimique	(%)
56Ba	62.10
$_{16}\mathbf{S}$	15.97
17 <b>Cl</b>	8.34
11Na	6.19
38 <b>Sr</b>	3.20
<sub>8</sub> O	2.06
<sub>20</sub> Ca	1.28
6C	0.86
Total	100

Tableau II.2. 6: (	Composition	chimique élémen	ntaire
--------------------	-------------	-----------------	--------

de dépôt solide -Zone 5-

Elément	Pourcentage massique
chimique	(%)
56 <b>B</b> a	53.74
$_{16}$ S	12.95
17Cl	10.96
<sub>6</sub> C	9.98
11Na	7.95
$O_8$	2.38
<sub>20</sub> Ca	1.04
38 <b>Sr</b>	1.01
Total	100

Tableau II.2. 7: Composition chimique élémentaire

de dépôt solide -Zone 6-

Elément	Pourcentage massique
chimique	(%)
17 <b>Cl</b>	31.54
11Na	23.72
56Ba	21.22
<sub>6</sub> C	16.41
$16\mathbf{S}$	4.54
8 <b>O</b>	1.77
<sub>20</sub> Ca	0.81
Total	100



Figure II.2. 14: Pourcentage de baryum et de souffre pour chaque zone

Ces résultats illustrent clairement la présence de baryum, de souffre, de l'oxygène, de chlore, de sodium, de strontium, de calcium et de traces de carbone.

Comme nous pouvons le voir d'après les résultats précédents, le baryum et le souffre sont caractérisés par des teneurs très élevées sur la plupart des zones ce qui confirme les résultats de l'analyse de diffraction des rayons X ; il s'agit principalement de sulfate de baryum. La zone trois (03) et la zone six (06) sont caractérisées par la présence d'une forte teneur en chlore et en sodium ce qui implique la présence une petite couche de chlorure de sodium.

## 2.3. Etude de compatibilité des eaux d'injection du F3 et du F6 dans les conditions de surface

## 2.3.1. Etude de l'influence du taux de contribution de chaque eau dans le mélange sur la déposition

L'ensemble des résultats de compatibilité de l'eau de gisement F3 et l'eau de gisement F6 sont représentés dans les figures et le tableau ci-dessous :
Rapport des mélanges F3/F6 (%vol)	Composition des filtrats (mg/L)		
R	Ba <sup>2+</sup>	<b>SO</b> 4 <sup>2-</sup>	
00/100	0	105	
10/90	Tr	102	
20/80	Tr	100	
30/70	Tr	98	
40/60	Tr	92	
50/50	Tr	86	
60/40	Tr	78	
70/30	Tr	75	
80/20	Tr	65	
90/10	Tr	52	
100/00	72	00	

**Tableau II.2. 8:** Etude de l'influence du taux de contribution de chaque eau dans le mélange sur la déposition

Tr : Traces



Figure II.2. 15: Résultats de l'étude de compatibilité des eaux de gisement



Figure II.2. 16: Filtration et séchage des mélanges des eaux F3 et F6



Figure II.2. 17: Variation de la masse de dépôts en fonction du taux de mélange

La figure ci-dessus, montre que la masse du dépôt de baryte augmente avec l'augmentation de la contribution du F3, ce taux de déposition atteint son maximum à un taux critique de 70% de F3. A partir de ce point on enregistre une diminution de la masse du dépôt, par conséquent le taux de sulfate dans le filtrat diminue ainsi que la quantité de baryum. Ceci ne peut être expliqué que par l'association des deux ions dans le mélange pour former le dépôt de sulfate de baryum.

## 2.3.2. Etude de l'influence du pH sur la déposition

L'ensemble des résultats d'études de compatibilité de l'eau de gisement F3 et l'eau de gisement F9 à déférentes valeurs de pH sont regroupées dans la figure et le tableau ci-dessus :

рН	Rapport des mélanges F3/F6 (%vol)	Quantité des ions restant en filtrat (mg/L)		
	R	Ba <sup>2+</sup>	SO4 <sup>2-</sup>	
	50/50	18	74	
	60/40	25	61	
4	70/30	58	51	
	80/20	68	42	
	50/50	Tr	85	
	60/40	Tr	65	
7	70/30	Tr	49	
	80/20	Tr	36	
	50/50	Tr	85	
	60/40	Tr	65	
8	70/30	Tr	49	
	80/20	Tr	36	

Tableau II.2. 9: Etude de l'influence du pH sur la déposition

Tr : Traces



Figure II.2. 18: Variation de la masse de dépôt en fonction du pH

Ces expériences montrent que le pH basique (pH = 8) favorise la déposition du BaSO<sub>4</sub>, suivi du pH neutre. Par contre à un pH acide on enregistre un faible dépôt.

Une autre fois nous remarquons que le taux de sulfate dans le filtrat diminue ainsi que la quantité de baryum, sauf que cette fois ci le pH acide diminue la solubilité du dépôt part effet de la forte activité des ions H<sup>+</sup> présente dans le mélange ce qui explique la quantité de baryum non consommée.

## 2.3.3. Etude de l'influence de la température sur la déposition

L'ensemble des résultats d'études de compatibilité de l'eau de gisement F3 et l'eau de gisement F6 à différentes températures sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

рН	Taux de mélange F3/F6 (% vol) R	Température (°C)	Masse de dépôts obtenus (mg/L) m	Température (°C)	Masse de dépôts obtenus (mg/L) m
	50/50	45	263	23	272
					212
= 4	60/40		317		376
μd	70/30		352		405
	80/20		195		151
	50/50	45	354	23	359
= 6	60/40		330		558
Hd	70/30		382		603
	80/20		355		531
	50/50	45	685	23	1271
<b>x</b>	60/40		744		1527
: Hq	70/30		1135		1644
	80/20		953		1637

Tableau II.2. 10: Etude de l'influence de la température sur la déposition



Figure II.2. 19: Étude de l'influence de la température sur la déposition

Ces expériences montrent qu'une augmentation de la température diminue la déposition du sulfate de baryum ce qui est montré par les valeurs élevées des masses du dépôt comparées aux valeurs trouvées pour une température de 23°C.

# Chapitre 3 : Modélisation et Optimisation du phénomène de déposition

## 3.1. Modélisation du phénomène de déposition

L'ensemble des résultats ont permet, à l'aide de logiciel « Ellistat » de modéliser le phénomène de déposition de sulfate de baryum en fonction des paramètres étudier. Le modèle proposé est le suivant :

$$m = 79.01469 \text{ pH}^2 - 62.29090 \text{ R}^2 - 586.87806 \text{ pH} + 32.78590 \text{ T} + 58.99806 \text{ pHR}$$
$$-7.59376 \text{ pHT} + 1149.77902 \tag{5}$$

Avec :

- m : La masse du dépôt obtenu en mg/L
- R : Le taux de mélange F3/F6 en % vol
- pH : Le potentiel d'hydrogène du mélange
- T : La température du milieu en °C





Ce modèle est valable dans les conditions suivantes :

- 1/9 < R < 9
- 4 < pH < 8
- $23^{\circ}C < T < 45^{\circ}C$



Figure II.3. 2: Domaine de validité du modèle

Les figures suivantes donner par le logiciel Ellistat illustrent le sens de variation de la masse de dépôt (m) en fonction du pH, du taux de mélange F3/F6 (R) et la température (T) :



Figure II.3. 3: Variation de la masse du dépôt en fonction des paramètres étudiés

Les figures précédentes montrent qu'un pH basique et une basse température favorisent la formation du dépôt (zone rouge) alors que un pH acide et une haute température diminue la masse du dépôt de sulfate de baryum.

#### 3.2. Calcul des valeurs prédites par le modèle

n	R (% vol)	pН	<b>T</b> (° <b>C</b> )	m (exp) (mg/L)	m (Cal) (mg/L)	Erreur (%)
01	10/90	6	23	137	218	4.5
02	20/80	6	23	238	264	1.5
03	30/70	6	23	262	320	3.4
04	40/60	6	23	292	338	5.6
05	50/50	6	23	359	471	6.6
06	60/40	6	23	558	570	0.7
07	70/30	6	23	603	664	3.7
08	80/20	6	23	531	599	4.0
09	50/50	4	23	272	296	1.4
10	60/40	4	23	376	336	2.4
11	70/30	4	23	405	334	4.2
12	80/20	4	23	151	70	4.8
13	50/50	8	45	1271	1279	0.4
14	60/40	8	23	1527	1437	5.4
15	70/30	8	23	1644	1631	0.8
16	80/20	8	23	1637	1760	7.3
17	50/50	4	45	263	349	5.1
18	60/40	4	45	317	390	4.2
19	70/30	4	45	352	387	2.0
20	80/20	4	45	195	123	4.3
21	50/50	6	45	354	191	9.7
22	60/40	6	45	330	290	2.4
23	70/30	6	45	382	386	0.2
24	80/20	6	45	355	318	2.2
25	50/50	8	45	685	664	1.3
26	60/40	8	45	744	822	4.6
27	70/30	8	45	1135	1017	7.1
28	80/20	8	45	953	1146	11.3
29	50/50	7	23	763	796	1.9
30	60/40	7	23	985	925	3.6
31	70/30	7	23	1361	1070	17.2
32	80/20	7	23	1152	1101	3.1

**Tableau II.3. 1 :** les valeurs prédites par le modèle



Figure II.3. 4: Distribution des valeurs calculées par rapport aux valeurs expérimentales

Les résultats précédents montrent que le modèle donne des valeurs prédites bien proches des valeurs expérimentales. L'erreur maximale enregistrée est de 17.2%. Le facteur de corrélation est de 96%

L'optimisation du modèle a permis de conclure qu'à un pH de 4, un rapport volumique F3/F6 égal à 80/20 et une température de 23°C, la déposition de sulfate de baryum est minimale (voir figure ci-dessous).



Figure II.3. 5: Optimisation et Minimisation de la masse du dépôt

#### 3.3. Validation du modèle

#### 3.3.1. Validation expérimentales du modèle

Pour valider le modèle, quatre autres expériences supplémentaires ont été effectuées. Les résultats sont regroupés dans le tableau suivant :

R		Т	m (exp)	m (Cal)	Erreur
(% vol)	pН	(°C)	(mg/L)	( <b>mg/L</b> )	(%)
50/50	7	45	382	349	2.0
60/40	7	45	502	477	1.5
70/30	7	45	712	622	5.4
80/20	7	45	680	653	1.7

 Tableau II.3. 2: Validation expérimentale du modèle

Ces résultats confirment la validité de notre modèle, les erreurs sont minimes et nous remarquons que bien que les valeurs des masses de dépôts pour un pH neutre ont diminuées par rapport aux valeurs trouvées pour une température de 23°C.

## 3.3.2. Validation statistique du modèle : Analyse de la variance

Le tableau ci-dessus regroupe l'ensemble des calculs effectués pour le test de Fischer :

	m mes	m cal	m mes –m cal	$(\mathbf{m}_{\text{mes}} - \mathbf{m}_{\text{cal}})^2$	m <sub>cal</sub> – m <sub>moy</sub>	$(m_{cal} - m_{moy})^2$
n		iii cai				
1	137	218	-81	6561	-425	180253
2	238	264	-26	676	-379	143310
3	262	320	-58	3364	-323	104047
4	292	338	-46	2116	-305	92758
5	359	471	-112	12544	-172	29434
6	558	570	-12	144	-73	5265
7	603	664	-61	3721	21	460
8	531	599	-68	4624	-44	1898
9	272	296	-24	576	-347	120106
10	376	336	40	1600	-307	93981
11	405	334	71	5041	-309	95211
12	151	70	81	6561	-573	327828

Tableau II.3. 3: Validation statistique du modèle : Analyse de la variance

13	1271	1279	-8	64	636	405053	
14	1527	1437	90	8100	794	631131	
15	1644	1631	13	169	988	977009	
16	1637	1760	-123	15129	1117	1248667	
17	263	349	-86	7396	-294	86179	
18	317	390	-73	5329	-253	63788	
19	352	387	-35	1225	-256	65312	
20	195	123	72	5184	-520	269945	
21	354	191	163	26569	-452	203909	
22	330	290	40	1600	-353	124300	
23	382	386	-4	16	-257	65824	
24	355	318	37	1369	-325	105341	
25	685	664	21	441	21	460	
26	744	822	-78	6084	179	32198	
27	1135	1017	118	13924	374	140203	
28	953	1146	-193	37249	503	253449	
29	763	796	-33	1089	153	23543	
30	985	925	60	3600	282	79771	
31	1361	1070	291	84681	427	182703	
32	1152	1101	51	2601	458	210165	
			SCER	269347	SCEL	6363498	
			CMR	10774	CML	909071	
			Fobs= CML/CMR= 84.37				

Avec :

- m<sub>mes</sub> : La masse de dépôt mesurée expérimentalement.
- m<sub>cal</sub> : La masse de dépôt calculée par le modèle.
- m<sub>moy</sub> : la valeur moyenne des masses de dépôt calculées par le modèle.
- SCEL : somme des carrés des écarts dues à la liaison

- SCER : somme des carrés des écarts des résidus
- CML le carré moyen associé à SCEL
- CMR le carré moyen associé à SCER.
- p : le nombre de coefficients estimé à partir du modèle
- n : le nombre d'expériences réalisées).

La table de Fisher-Snédecor donne pour  $n_1 = 6$  (7-1) et  $n_2 = 25$  (32-7), un  $F_{cr} = 2.49$ , pour un risque de 5% et un  $F_{cr} = 3.63$  pour un risque de 1%.

Donc les deux cas on a  $F_{obs} > F_{cr}$  donc on accepte l'hypothèse  $H_1$  de linéarité du modèle. Cela est bien en accord avec le fait que tous les coefficients sont significatifs et le modèle est bien valide.

## **Conclusion Générale**

#### **Conclusion Générale**

L'objectif assigné à ce travail a été atteint. En effet, l'étude du phénomène de formation des dépôts de sulfate de baryum au niveau de l'unité de production de pétrole brut « STAH » a révélé que ce type de dépôt se forme particulièrement à cause de l'incompatibilité des deux eaux de gisement, à savoir l'eau de gisement F3 et l'eau de gisement F6. Ajouté à cela le pH du milieu et la température de service.

Les analyses de la composition des deux eaux F3 et F6 montrent que l'eau de gisement F3 est riche en ions baryum, et que l'eau de gisement F6 est riche en ions sulfate. Le produit de concentration de ces deux ions dépasse largement le produit de solubilité de sulfate de baryum, ce qui explique la déposition de ce sel lors du mélange de ces deux eaux (F3 et F6).

Le mélange de ces deux eaux à des taux différents génère une précipitation du sulfate de baryum. Le maximum de précipitation enregistré appelé taux critique correspond à un taux de 70% d'eau de gisement F3 et 30% d'eau de gisement F6.

Ces deux eaux se trouvent dans un milieu ou le facteur pH et la température ont un rôle important sur le phénomène de déposition. En effet, selon les expériences réalisées, la masse de dépôts varie proportionnellement avec la variation du pH acide favorise la précipitation du sulfate de baryum. Par contre, l'augmentation de la température favorise le phénomène inverse (la dissolution du sulfate de baryum)

Pour cerner tous ces paramètres, un modèle mathématique a été établi sur la base des données expérimentales obtenues en utilisant le logiciel « Ellistat ».

Ce modèle permet de prédire la masse de dépôts de sulfate de baryum en fonction de la valeur du pH du milieu, la température et le taux de mélange F3/F6. Ce modèle a été validé par deux approches ; à savoir l'approche expérimentale et l'approche statistique.

L'optimisation du modèle a permis de conclure qu'à un pH de 4, un rapport volumique F3/F6 égal à 80/20 et une température de 23°C, la déposition de sulfate de baryum est minimale.

**Références Bibliographiques** 

## **Références Bibliographiques**

[1]. **I. ABRIKOSSOV, I. GOUTMAN.** « Géologie du pétrole, généralités, prospection, exploitation ». Edition Mir. 1986.

[2]. **Z.LALMI.** « Inhibition de la déposition des sels insolubles au niveau des installations industrielles et des puits pétroliers de la région Ourhoud», Mémoire de magister. 2008, p14-16.

[3]. M.M.Jordan, K.S.SORBIE, P.JIANG, M.YUAN, A.C.TODD, K.TAYLOR, K.E.HOURSTON, K.RAMSTAD. « Mineralogical controls on inhibitor adsorption/desorption in Brent group sandstone and their importance in predicting and extending filed squeeze lifetime ». Aberdeen, UK, 15-17 March 1994. SPE Publication: 27607. p141-153.

[4]. **G.M.GRAHAM, L.S.BOAK, K.S.SORBIE.** « The influence of formation calcium on the effectiveness of generally different barium sulphate oil field scale inhibitors ». Houston, USA. February 1997. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry: 37273. p18-21.

[5]. **L.S.BOAK.** « Factors that impact scale inhibitor mechanisms ». Octobre 2012. Institute of petroleum enginnering, Heriot-Watt university.

[6]. **M.JORDAN, C.J.GRAFF, and K.N.COOPER.** « Development and deployment of a scale squeeze enhancer and oil-soluble scale inhibitor to avoid deferred oil production losses during squeezing low-water cut wells».North Slope, Alaska. Februry 2000. Lafayette,Louisiana : SPE International Symposium on Formation damage control, p23-24.

[7]. **A.B.BINMERDHAH, A.M.YASSIN.** « Formation damage due to scale formation in porous media resulting water injection ». 2008. Emirates Journal for Engineering Research, , p69-79.

[8]. A.B.BINMERDHAH. « Inhibition of barium sulfate scale a thigh barium formation water». Journal of Petroleum Science and Engineering. 2012. p90–91. p124–130.

[9]. **A.J.R HESSESSYe, G.M.GRAHAM.** « The effect of additives on the co-crystallisation of calcium with barium sulphate ». Journal of Crystal Growth. 2002. p237-239.

[10]. J.MOGHADASHI, M.JAMILAHMADI, H.MULLER-STEINHAGEN, A.SHARIF, A.GHALAMBOR, M.RIZADPANAHz, E.MOTAIE. « Scale formation in Iranian oil reservoir and production equipment during water injection ». Aberdeen, UK. 29-30 January 2003. Presented at the 5th In SPE Publication : 80406. p14.

[11]. **M.S.H.BADER.** « Sulfate scale problems in oil fields water injection operations, Desalination ». 2006. p100-105.

[12]. M.IORDACHESCO. « Dépôts cristallins dans la production du pétrole ». Paris. 1970.Vol 5. Revue de l'IFP. p 600-612.

[13]. **G.CHAUVETAN, J.C.MOULU.** « Traitement des venues d'eau par polymères, possibilité d'amélioration du procédé ». 1975. Paris. Colloque international sur les techniques d'exploration et d'exploitation des hydrocarbures.

[14]. K.ALIA, R.CHENGUEL. « Optimisation des paramètres d'inhibition des sels insolubles au niveau des installations industrielles et des puits pétroliers de la région Ourhoud ». 26 juin 2014. Mémoire master, Université d'El Oued. p6-8.

[15]. **H.TEGHIDET.** « Etude de la cristallisation contrôlée de la calcite par voie électrochimique: Effet des ions étrangers au système calcocarbonique sur la nucléation-croissance de la calcite». Paris, France. 2012. Thèse de doctorat: Université Pierre et Marie Curie, p9-12.

[16]. **Z.LALMI.** « Inhibition de la déposition des sels insolubles au niveau des installations industrielles et des puits pétroliers de la région Ourhoud». Ouargla. Mars 2008. Mémoire de magister : Uiversité Kasdi Merbah, p16-17. THE.CH.07/99.

[17]. **E.NORDEL.** « Water treatment for industrial and other uses ». New York. Reinhold Publishing Corp.

[18]. **Z.LALMI.** « Inhibition de la déposition des sels insolubles au niveau des installations industrielles et des puits pétroliers de la région Ourhoud ». Ouargla. Mars 2008. Mémoire de magister. : Université Kasdi Merbah. p17. THE.CH.07/99.

[19]. Da.K.AV-VASIL'EVA. « Lutte contre les dépôts de sels ». Paris, France. 1991. Edition: Dunod, , p30-31. ISSN 0016-5581. [20]. **S.F.LYUSHIN, V.A.RAGULIN, G.V.GALEEV.** « Prévention des dépôts de sels minéraux et de paraffine lors de la production du pétrole ». Paris, France. Edition Dunod.

[21]. **SENOGLES, ERNEST, DOHERTY.** « Scale inhibitors, polymeric ». 1996. The polymeric material encyclopedia, CRC Press Inc.

[22]. **A.B.AMARA, Y.ABDERRAHMANE, M. BEN CHEIKH.** « Etude de précipitation et solubilisation des asphalténes dans le champ HMD ». Ourgla. 26 juin 2016. Mémoire master: Université KASDI MERBAH, p26.

[23]. **V.PACARY.** « Étude des procédés de décontamination des effluents liquides procédés ». November 2008. thèse de doctorat: INPde Lorraine.

[24]. **M.AOUN.** « Étude cinétique par une nouvelle méthode de la précipitation du sulfate de baryum à partir de différentes solutions réactives et à stoechiométrie variable ». France 1996. Thèse de doctorat : INP de Lorraine.

[25]. **D.C.Y.WONG.** « Baryum sulphate precipitation in semi-batch reactors ». UK.2001. Ph.D Thesis : University of Birmingham.

[26]. **I.MINATO, H.MORIKAWA, S.IWAI.** 1978. « Crystal structure and sulphate force constants of barite, celestite, and anglesite ». American Mineralogist . p506-510.

[27].**A.E.NIELSEN.** « Homogenous nucleation in barium sulphate precipitation ».1961. Acta Chemica Scandinavica.

[28]. J.M.TOFT. « Electrolyte crystal growth kinetic ». 1984. Journal of crystal growth.

[29]. **A.E.NIELSEN.** « The kinetic of crystal growth in barium sulphate precipitation ». 1958. Acta Chemica Scandinavica. p951-958.

[30]. **J.FLOURET.** « Étude et modélisation d'un réacteur de coprécipitation innovant pour le traitement d'effluents liquides radioactifs ». France. 2013. Thèse de doctorat : Université de Lorraine.

[31]. **D.R.ROSSEINSKY.** « The solubilities of sparingly soluble salts in water: Part 5.the solubility of barium sulphate at 25 °C ». 1958. Transactions of the Faraday Society . p116-118.

[32]. **O.SOHNEL, J.GARDSIDE.** « Precipitation : Basics principales and industrial applications ». Grande-Bretagne : Butterworth-Heinemann Ltd, 1992. p86-96.

[33]. **J.C.COWAN, D.J.WEINTRITT.** « Water-formed scale deposits ». Houston. 1976. Gulf Publishing Company. p741.

[34]. **A.B.BINMERDHAH, A.M.YASSIN.** « Formation Damage Due To Scale Formation In Porous Media Resulting Water Injection ». 2008. Emirates Journal for Engineering Research. p69-79.

[35]. **A.B.BINMERDHAH, A.M.YASSIN , M.A.MUHEREI.** « Laboratory and prediction of barium sulfate scaling at high-barium formation water ». 2010. Journal of Petroleum Science and Engineering. p79–88.

[36]. **A.B.BINMERDHAH.** « The study of scale formation in oil reservoir during water injection at high-barium and high-salinity formation water ». Malaysia. 2007. Thesis of master-engineering (petroleum) : University of technology.

[37]. **J.FLOURET.** « Étude et modélisation d'un réacteur de coprécipitation innovant pour le traitement d'effluents liquides radioactifs ». France. 2013. Université de Lorraine.

[38]. A.BOUHALI. «Synthèse, Caractérisation et Etude Structurale par Diffraction des RX desOxalates mixtes à base de Plomb, de Lanthane et de Strontium». Constantine. 12 juin 2005.Thèse de magistère: Université Mentouri.

[39]. EBERHART, JEAN-PIERRE. « Analyse structurale et chimique des matériaux ». 1997.

[40]. **J.BARRALIS, G.MAEDER.** « Métallurgie: élaboration, structures propriétés, normalisation » 1999.

[41]. **Seminaire de formation Interne.** Boumerdes. 17-21 Décembre 2017. Division Technologies et Developpement (DTD).

[42]. **EAG LABORARORIES.** « Spectrométrie de masse à plasma induit (ICP-OES/MS) » [en ligne] [consulté le 5 juin 2018] .Disponible sur "http://www.eaglabs.fr/cm/icp-oesms.htmL".

[43]. J. GOUPY. « Plans d'expériences: Les mélanges ». 2000. Editions Dunod.

[44]. **Ressources Nationales de Chimie**. « Analyse de la variance, validation du modèle linéaire » [En ligne]. Disponible sur "<u>http://eduscol.education.fr/rnchimie</u>"

## Annexes

## Mesure de pH par méthode électro-métrique

#### Principe

La différence de potentiel existant entre une électrode en verre et une électrode de référence (calomel - KCl saturé) plongeant dans une même solution est une fonction linéaire du pH de cette solution. La détermination consiste en la mesure d'une différence de potentiel, elle s'effectue à l'aide d'un dispositif potentiométrique.

## Matériel

• Electrode en verre : à l'intérieure se trouve une électrode de référence formant relais (calomel-KCl saturé). La partie utile de l'électrode de verre est formée par ampoule habituellement sphérique d'environ 1 cm de diamètre.

• Electrode de référence ou calomel-KCl saturée : la solution de KCl saturée est immobilisée par un moyen adéquat ne modifiant pas les caractéristiques essentielles de l'électrode.

• Dispositif potentiométrique (InoLab pH7310): il doit être alimenté en courant continu constant fourni par une source convenable, ce courant d'alimentation est ajusté avant chaque série d'essais, par rapport à un élément étalon.

• Pipette de 50 mL.

• Béchers de 250 mL préalablement lavés à l'eau distillée est séchés dans l'étuve à 150°C.

- Prélever à l'aide d'une pipette une prise d'essai de 50 mL et l'introduire dans un bécher propre.
- Rincer abondamment l'électrode avec l'eau distillée.
- Placer le bécher sous agitation magnétique.
- Introduire l'électrode dans la solution à analyser.
- Mettre en marche le potentiomètre.
- Lire la valeur affichée par le potentiomètre après stabilisation.

## Détermination de la conductivité électrique

## Principe

La conductivité électrique mesure le pouvoir conducteur d'une eau. Le courant est produit par les ions inorganiques présents à l'état dissous. La détermination de la conductivité s'effectue par la mesure de la résistance d'une colonne d'eau délimitée par deux électrodes. Une différence de potentiel est appliquée entre les électrodes immergées dans la solution et la chute de potentiel engendrée par la résistance de la solution est inversement proportionnelle à la conductivité de l'eau.

## Appareillage

• Conductimètre de type HACH modèle HQ40d, muni de l'élément de mesure qui consiste en une sonde constituée de deux électrodes recouvertes de noir de platine.



Figure A. 1: Conductimètre

#### **Mode Opératoire**

- Rincer abondamment la sonde à l'eau déminéralisée avant utilisation,
- Presser la touche POWER, puis la touche CND correspondant à la mesure de la conductivité,
- . Sélectionner la gamme de mesure appropriée. si la valeur n'est pas connue commencer par la forte gamme.

• Introduire la sonde dans la solution à analyser. Immerger l'extrémité et agiter la sonde verticalement pour chasser les bulles d'air. Attendre jusqu'à stabilisation avant de faire la lecture. Si la valeur affichée se situe à moins de 10% de la gamme (2 à 20 mS/cm), passé à la gamme de 0 à 200  $\mu$ S/cm en appuyant sur la touche 200. Attendre jusqu'à stabilisation avant de faire la lecture

• Rincer abondamment la sonde à l'eau déminéralisée après chaque mesure

## Détermination des matières en suspension dans l'eau

## Principe

• L'eau est filtrée et le poids des matières retenues est déterminé par différence de pesée.

#### Réactif

• Chloroforme : si l'eau analysée est huileuse, elle sera lavée au chloroforme.

## Appareillage

- Dispositif de filtration sous pression.
- Disques filtrants en fibre de verre type AP20.

## Mode opératoire

• Avant la pesée du filtre à vide, le laver à l'eau distillée puis le sécher entre 100 et 105

°C. Ce filtre est refroidi dans un dessiccateur puis pesé.

- Mettre en marche le dispositif de filtration sous pression.
- Verser la prise d'essai (100 mL) sur le filtre.
- Laver le récipient ayant contenu la prise d'essai avec de l'eau distillée.
- Si l'eau à analyser est huileuse laver le récipient et le filtre avec un solvant organique (chloroforme).
- Sécher le filtre à l'étuve à 105°C pendant 30 minutes.
- Refroidir le filtre au dessiccateur, puis pesé.

#### **Expression des résultats**

$$MES (mg/L) = \frac{(M1 - M2).1000}{PE}$$

Avec :

- M1 : la masse de filtre vide en mg.
- M2 : la masse de filtre plein en mg.
- PE : Prise d'essai en mL.

## Détermination de la turbidité

## Principe

Pour tout échantillon d'eau, la mesure de la lumière diffusée et la lumière transmise permet la détection de matière non dissoute, absorbant mais diffusant mal, qui passeraient inaperçues des résultats.

#### Appareillage

• Turbidimètre : HACH-2100N.



Figure A. 2: Turbidimètre

#### Mode opératoire

Remplir une cuvette de mesure propre avec l'échantillon à analyser, bien homogénéisé et effectuer rapidement la mesure, il est nécessaire de vérifier l'absence de bulle d'air avant la mesure.

#### Dosage des sulfates par turbidimètre

## Principe

Les ions sulfates présents dans l'eau réagissent avec le baryum contenu dans le réactif SULFA VER 4 et produisant une turbidité due au sulfate de baryum insoluble. La turbidité formée est proportionnelle à la concentration en sulfate.

## Réactif

• Réactif SULFA VER 4 en gélules.

## Appareillage

- Cellules en verre de 10 mL de capacité.
- Spectrophotomètre U.V visible (type DR 1900).



Figure A. 3: Spectrophotomètre

- Mettre en marche le DR1900 en appuyant sur la touche POWER. Introduire le numéro de programme mémorisé pour les sulfates.
- Presser : 680READ/ENTER, l'affichage indique : régler nm à 450, tourner le bouton de réglage des longueurs d'ondes jusqu'à ce que l'affiche indique : 450 nm.
- Presser : READ/ENTER, l'affichage indique : mg/L SO4<sup>-</sup>
- Remplir une cellule avec 10 mL d'eau à analyser. Ajouter le contenu d'une gélule de réactif SULFA VER 4
- Presser alors SHIFT TIMER, une période de réaction de 5 min commence.
- Lorsque le minuteur sonne, l'affichage indique : mg/L SO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Remplir une seconde cellule avec 10 mL d'eau à analyser (le blanc) et le placer dans le puits de mesure puis fermer le capot.
- Presser : ZERO, l'affichage indique : attendre puis : 0 mg/L SO<sub>4</sub><sup>-</sup>
- Placer l'échantillon préparé dans le puits de mesure, fermer le capot.
- Presser : READ/ENTER, l'affichage indique Attendre puis le résultat en mg/L de sulfate s'affiche.

## Dosage de baryum par turbidimètre

## Principe

Les ions de baryum présents dans l'eau réagissent avec le sulfate contenu dans le réactif BARI VER 4 et produisant une turbidité due au sulfate de baryum insoluble. La turbidité formée est proportionnelle à la concentration en baryum.

## Réactif

• Réactif BARI VER 4 en gélules.

## Appareillage

- Cellules en verre de 25 mL de capacité.
- Spectrophotomètre U.V visible (type DR 1990).

- Mettre en marche le DR1990 en appuyant sur la touche POWER. Introduire le numéro de programme mémorisé pour le baryum.
- Presser : 20 READ/ENTER, l'affichage indique : régler nm à 450, tourner le bouton de réglage des longueurs d'ondes jusqu'à ce que l'affiche indique : 450 nm.
- Presser : READ/ENTER, l'affichage indique : mg/L Ba<sup>+</sup>
- Remplir une cellule avec 25 mL d'eau à analyser. Ajouter le contenu d'une gélule de réactif BARI VER 4
- Presser alors SHIFT TIMER, une période de réaction de 5 min commence.
- Lorsque le minuteur sonne, l'affichage indique : mg/L Ba<sup>+</sup>. remplir une seconde cellule avec 25mL d'eau à analyser (le blanc) et le placer dans le puits de mesure puis fermer le capot.
- Presser : ZERO, l'affichage indique : attendre puis : 0 mg/L Ba<sup>+</sup>
- Placer l'échantillon préparé dans le puits de mesure, fermer le capot.
- Presser : READ/ENTER, l'affichage indique Attendre puis le résultat en mg/L de baryum s'affiche.

## Dosage de Ca<sup>+2</sup>, Mg<sup>+2</sup>, Sr<sup>+2</sup>, Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup> par spectrophotométrie à flamme

## Matériel

• Spectromètre d'absorption atomique

- préparer des solutions étalons de (0, 2, 4, 6, 8, 10 ppm) à partir d'une solution mère de 1000ppm.
- Passer ces étalons par l'appareil, une lecture est obtenue sous forme digitale.
- Analyser les échantillons.
- Tracer la courbe d'étalonnage de l'absorbance en fonction de la concentration D=f (C).
- Obtenir celle de l'élément à doser.



Figure A.3 : Spectromètre d'absorption atomique

## Dosage de carbonate et bicarbonate (alcalinité) par méthode acidimétrique

#### Principe

On dose les carbonates ( $HCO_3^-$ ) et les bicarbonates ( $CO_3^{2-}$ ), par la méthode de neutralisation par le chlorure d'hydrogène (HCl), le pH est mesuré par le pH mètre.

## Réactifs

• Solution de chlorure d'hydrogène HCl concentré (0,05 N).

## Matériel

- pH mètre
- Dosimètre (JENCONS DIGITRATE).
- Agitateur magnétique.
- Pipette de 50mL.

## Mode opératoire

Prélever 50 mL d'eau à analyser et mesurer son pH à l'aide d'un pH mètre.

## 1-Détection des carbonates CO3<sup>2-</sup>

- Si le pH < 8,3, l'eau ne contient pas de  $CO_3^{2-}$ .
- Si le pH > 8,3, on titre avec le HCl jusqu'à obtention d'une valeur de pH= 8,3.

On note le volume V1 affiché.

## 2. Détection des bicarbonates HCO3-

• Si le pH < 4,3, l'eau ne contient pas d'ion bicarbonates  $HCO_3^-$ .

• Si le pH > 4,3, on titre avec le HCl jusqu'à obtention d'une valeur de pH= 4.3On note le volume V2 affiché.

## **Expression des résultats**

Teneur en bicarnonates (mg/L) = 
$$\frac{V1. N. M}{PE}$$

Teneur en carbonates (mg/L) = 
$$\frac{V2. N. M}{PE}$$

Avec :

PE : Prise d'essai (50 mL). M : La masse molaire en mg/mol

N : Normalité de HCl (0.05).

Béchers de 100mL préalablement lavés à l'eau distillée et séchés dans l'étuve à 105°C.

#### . Dosage des chlorures par méthode argentimétrique

## Principe

On applique la méthode de Mohr qui est sur la précipitation des chlorures par le nitrate d'argent en milieu neutre en présence de chromate de potassium comme indicateur.

## Réactifs

- Solution de chromate de potassium (K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> : indicateur coloré).
- Solution de nitrate d'Argent (AgNO<sub>3</sub> : 0,1 N).

## Matériel

- Dosimètre (GENCONS DIGITRATE).
- Pipette de 20 mL.
- Agitateur magnétique.
- Béchers lavés à l'eau distillée et séchés dans l'étuve à 105 °C.



Figure A.5 : Dosimètre

#### Mode opératoire

Pour une prise d'essai de 20 mL d'eau à analyser, ajouter quelques gouttes d'indicateur coloré  $K_2$ CrO<sub>4</sub>. Mettre sous agitation et titrer avec la solution d'AgNO<sub>3</sub> à 0.01N jusqu'au virage de la coloration jaune au rouge brique.

Noter le volume V affiché sur le dosimètre.

#### **Expression des résultants**

$$=\frac{\mathrm{N.V.D.1000.M}}{\mathrm{PE}}$$

Avec :

- V : Le volume d'AgNO3 versé en "mL".
- N : Normalité de la solution d'AgNO<sub>3</sub> (0,01 N).
- D : Facteur de dilution.
- PE : Prise d'essai (20 mL).
- M : La masse molaire de chlorure en milligramme.

## Détermination de l'extrait sec

#### Principe

Il caractérise la quantité totale des sels dissous, il a pour but de transformer tous les ions présents dans la solution en fluorures non hygroscopiques évitant ainsi une erreur importante due à l'hydratation des sels pendant la mesure.

## Réactifs

• Fluorure de sodium NaF.

## Matériel

- Pipette de 10 à 20 mL.
- Etuve réglée à 105°C.
- Capsule anti-grimpante.
- Balance analytique (Précision : 0.00001g).
- Dessiccateur.

## Mode opératoire

- Introduire une pincée de fluorure de sodium NaF dans une capsule anti-grimpante.
- Introduire la capsule dans l'étuve et sécher à 105°C pendant une heure.
- Refroidir la capsule au dessiccateur puis la peser, soit P1 le poids de la capsule + NaF.
- Prélever une prise d'essai de 10 ou 20 mL d'eau à analyser et l'introduire dans la capsule.
- Agiter avec précaution pour faire dissoudre le fluorure de sodium.
- Faire sécher à l'étuve jusqu'à évaporation complète de l'eau. Maintenir à l'étuve pendant
  20 à 30 min, après constat d'évaporation totale.
- Refroidir au dessiccateur puis peser. Soit P2, le poids de la capsule avec NaF avec résidu sec.

## **Expression des résultats**

Extrait sec (mg/L) = 
$$\frac{(P1 - P2).1000}{PE}$$

Avec :

PE : Prise d'essai d'eau à analyser.

## Étude de compatibilité des eaux dans les conditions de surface

#### Principe

Le principe de cette méthode est d'étudier la compatibilité des eaux de formations en préparant différents taux de mélange de ces dernières et de déduire le taux critique de déposition : taux conduisant à un maximum de dépôts.

## Matériel

- Papier Filtres sans cendres.
- Plaques d'agitation multipostes (9 postes).
- Barreaux magnétiques.
- Four.

• Béchers (ou erlenmeyers) de 250 mL préalablement lavés, rincés à l'eau distillée et séchés dans l'étuve à 105°C.

- Balance analytique (précision de 0.0001 g).
- Pipette de 10, 20 et 50 mL.

#### Mode opératoire

• Disposer les neufs (09) béchers étiquetés sur la plaque d'agitation multipostes.

• En utilisant les pipettes adéquates, mettre dans les béchers du premier au dernier l'eau de gisement 1 (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 mL) et les mettre sous agitation sur l'agitateur multiposte.

Ajouter dans ces béchers du premier au dernier l'eau de gisement 2 (90, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, 10 mL).

• Laisser les béchers en agitation continue pendant une heure puis laisser reposer pendant une heure.

• Filtrer chaque solution obtenue à travers un filtre sans cendres en utilisant le dispositif de filtration.

• Mettre les filtres contenant le précipité dans les creusets en platine préalablement lavés à l'acide chlorhydrique, rincés à l'eau distillée, mis au four à 850°C pendant 20 min puis refroidis dans un dessiccateur pendant 20 min. Procéder à la pesée.

Soit P1 le poids d'un creuset vide.

- Calciner le précipité à 850°C pendant 30 min.
- Retirer du four, laisser refroidir dans le dessiccateur pendant 20min puis peser.
- Soit P2 le poids d'un creuset plein.
- Déduire le taux critique de déposition.

• Analyser le filtrat afin de déterminer les teneurs en sulfates (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) et en baryum (Ba<sup>2+</sup>) n'ayant pas réagies.