

N° Série :/2021

Université Kasdi Merbah Ouargla



Faculté des Hydrocarbures, Energies Renouvelables et Science de la Terre et de l'Univers

Département de Production des Hydrocarbures

MEMOIRE

Pour obtenir le Diplôme de Master

Option : Production professionnel / Académique

Présenté Par :

DRIDI Slimane, MECHOUEk Celia

KERMAD Saada

-THEME-

Traitement de l'eau d'injection par adsorption des ions de sulfates sur les nanotubes de carbone. Application micro modèle

Soutenu le : 20/ 06 / 2021

Devant la commission d'examen

Président	Mr. Ghali Ahmed	MAA	Univ. Ouargla
Rapporteur :	M ^{elle} . Boufades Djamilia	MAA	Univ. Ouargla
Examineur :	Mr. Ali Zerrouki Ahmed	MCA	Univ. Ouargla
Co-encadreur 1	Mr. Lebtahi Hamid	MCB	Univ. Ouargla
Co-encadreur 2	Mr. Adjou Zakaria	Doctorant	Univ. Ouargla

Année Universitaire 2020/2021



Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de production de département de production des hydrocarbures, faculté des hydrocarbures, des énergies renouvelables et de science de la terre et de l'univers.

Nous tenons à remercier toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire.

Nous remercions infiniment notre Encadreur, M^{elle} BOUFADES Djamila et nos Co-Encadreurs Mr LEBTAHI Hamid et Mr ADJOU Zakaria pour leur patience, leur disponibilité et surtout leurs judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter notre réflexion.

Nous exprimons notre gratitude à Monsieur GHALI Ahmed pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de le juger et de présider le jury de ce mémoire, nous remercions vivement, Monsieur Ali Zerrouki Ahmed, pour sa participation à ce jury en tant que examinateur. Leur présence est garante pour nous d'un examen rigoureux et d'une critique juste de notre travail.

Nous remercions également Monsieur BENSACI Abdellatif, chef de département de production pour nous avoir permis d'effectuer notre travail au niveau de laboratoire de département.

Nous tenons à remercier vivement le doyen de la faculté Monsieur ; le Professeur DOUBI Abdelmadjid et le vice doyen Mr CHATTI Djamel Eddine.

Nos remerciements s'adressent également à tous les enseignants qui nous ont enseigné tout le long de notre parcours universitaire et à toute l'équipe pédagogique de la faculté des hydrocarbures, des énergies renouvelables et de la science de la terre et de l'univers et en particulier celle du département de production.

Nous tenons à témoigner toute notre gratitude et notre reconnaissance à tous nos proches et amis qui nous ont toujours soutenus durant notre cursus universitaire et leurs encouragements qui nous ont toujours poussés à aller de l'avant.



Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail à l'âme
de ma défunte mère que dieu
l'accueille dans son vaste paradis
et à mon père pour leur soutien, leur
patience, leur amour et leurs
encouragements.*

*A mes frères (Khalifa, Adel, Ahmed
Amine) et Mes sœurs (Malika,
Noura, Sabah, Atra, Naïma, Karima)*

A ma famille (grands et petits)

A mon cher oncle (Farid)

*A mes ami (e) s et camarades (Celia
Mechouek, Saada Kermad, Yasser
Douadi, Nader,*

Abd el Aziz)

*A tous les professeurs qui m'ont
enseigné tout au long de mon parcours
scolaire et universitaire.*

*« L'enfance, c'est un livre dont nous
sommes le personnage principal et que la
vie nous a dédié. »*

De Ianik Tremblay

Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail
A mes parents : ma mère et mon
père pour leur soutien, leur
patience, leur amour et leurs
encouragements.*

*A mes Sœurs (Ouerdia, Lynda,
Manel et Sérine)*

A ma famille (grands et petits)

*A mon fiancé « Hocine » et ma
belle famille*

*A mes ami(e)s et camarades (Saada
Kermad, Radia, Tassadit Outenah,
Sofiane Khemgani, Slimane Dridi
et Yasser Douadi)*

*A tous les professeurs qui m'ont
enseigné tout au long de mon
parcours scolaire et universitaire.*

*L'enfance, c'est un livre dont nous
sommes le personnage principal et que la
vie nous a dédié.*"

De Janik Trembaly

Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail
A mes parents : ma mère et mon
père pour leur soutien, leur
patience, leur amour et leurs
encouragements.
A mon frère (Ibrahim) et ma sœur
(Yasmine)
A ma famille (grands et petits)
A mon cher (Ramzi)
A mes ami(e)s et camarades (Celia
Mechouek, Tassadit Outenah,
Slimane Dridi et Yasser Douadi)
A tous les professeurs qui m'ont
enseigné tout au long de mon
parcours scolaire et universitaire.*

*« L'enfance, c'est un livre dont nous
sommes le personnage principal et que la
vie nous a dédié. »*

De Janik Trembaly

Résumé

La déposition de sulfates de baryum est l'un des problèmes majeurs et plus graves dans les champs pétroliers, et en particulier dans le champ de HMD, la formation de ces dépôts est le résultat de l'incompatibilité entre l'eau d'injection riche en anions de sulfates et l'eau de gisement qui contient les cations de baryum. Pour résoudre ce problème notre travail est basé sur le traitement de l'eau d'injection par l'adsorption des ions de sulfates sur les nanotubes de carbone et également l'application de cette eau dans un micro-modèle semi-pilote similaire avec le réservoir, pour avoir l'évolution de la perméabilité et l'indice de productivité. Les résultats obtenus nous ont montré l'efficacité des NTC comme un bon adsorbant avec un taux d'adsorption de 97.5%, ceci a été confirmé par l'amélioration de la perméabilité et le taux de récupération de l'huile lors de l'utilisation de l'eau désulfatée, qui a indiqué par la réduction de la formation de BaSO₄.

Mots clés : déposition, sulfates de baryum, adsorption, nanotubes de carbone, indice de productivité.

Abstract

The deposition of barium sulfates is one of the major and most serious problems in oil fields, and in particular in the HMD field, the formation of these deposits is the result of the incompatibility between the injection water rich in sulfate anions and the reservoir water which contains barium cations. To solve this problem our work is based on the treatment of injection water by adsorption of sulfate ions on carbon nanotubes and also the application of this water in a similar semi-pilot micro-model with the reservoir, to have the evolution of permeability and productivity index. The results obtained showed the efficiency of CNT as a good adsorbent with an adsorption rate of 97.5%, this is confirmed by optimization of permeability and oil recovery rate when using desulfated water, which is indicated by the reduction of BaSO₄ formation.

Keywords: deposition, barium sulfates, adsorption, carbon nanotubes, productivity index.

ملخص

يعتبر ترسب كبريتات الباريوم من المشاكل الرئيسية والأكثر خطورة في حقول النفط، ولا سيما في HMD، ويكون تكوين هذه الرواسب نتيجة عدم التوافق بين ماء الحقن الغني بالأيونات الكبريتية ومياه الجوفية التي تحتوي على كاتيونات الباريوم. لحل هذه المشكلة، يعتمد عملنا على معالجة مياه الحقن عن طريق امتصاص أيونات الكبريتات

Résumé

بالأنابيب النانوية الكربونية وأيضاً تطبيق هذه المياه في نموذج دقيق شبه تجريبي مماثل مع الخزان ، للحصول على تطور مؤشر النفاذية والإنتاجية ، النتائج التي تم الحصول عليها أظهرت لنا فاعلية الأنابيب النانوية الكربونية كمواد ماصة جيدة بنسبة 97.5% وقد تم تأكيد ذلك من خلال تحسين النفاذية ومعدل استخلاص الزيت عند استخدام المياه منزوعة الكبريت، وهو ما يشير إليه تقليل تكوين $BaSO_4$.

الكلمات المفتاحية: الترسيب ، كبريتات الباريوم ، الامتصاص ، الأنابيب النانوية الكربونية ، مؤشر الإنتاجية .

Liste des figures	Page
Figure I.1: Sulfate de baryum ($BaSO_4$)	3
Figure I.2: Baryum sulfate mineral	4
Figure I.3: Structure cristalline de sulfate de baryum par sem	5
Figure I.4: Les differents types de nucleation	8
Figure I.5: Profil de concentration d'un inhibiteur dans les eaux de production	14
Figure I.6: Outil de milling	17
Figure I.7: Broche	18
Figure I.8: Sterling beads	18
Figure I.9: Jet blaster	19
Figure II.1: Solution de dosage NO_3	22
Figure II.2: PH metre	24
Figure II.3: Solution de dosage EDTA	25
Figure II.4: Outil ENMAX	26
Figure III.1: Structure d'un nanotube de carbone (NTC)	28
Figure III.2: Microscopie electronique a balayage des nanotubes de carbone	31
Figure III.3: Spectre de diffraction des rayons x (RX) des nanotubes de carbone produits par la pyrolyse de condensat de gaz naturel	32
Figure III.4: Schema representatif du mode operatoire	34
Figure III.5: Dispositif experimental de processus d'adsorption	35
Figure III.6: Dispositif experimental de la preparation de la solution basique	36
Figure III.7: Schema representatif du mode operatoire	37
Figure III.8: Dispositif experimental de dosage	38
Figure III.9: Presentes le taux d'adsorption des ions de sulfates sur les nanotubes de carbone de carbone en fonction du dosage en adsorbant	39
Figure III.10: L'influence de temperature sur le taux d'adsorption	40
Figure III.11: L'influence du pH sur le taux d'adsorption	41
Figure III.12: Montre l'influence du temps d'adsorption de l'adsorbant (NTC) sur l'adsorbat (eau sulfatee°)	42
Figure IV.1: Le taux d'adsorption experimentale vs predictee	51
Figure IV.2: La decoupe tridimensionnelles des surface de reponse associe aux contour de l'influence des parametres sur le taux d'adsorption	52

Liste des figures

Figure V.1: Schema descriptif de traitement de l'eau d'injection par adsorption des ions de sulfates sur les nanotubes de carbone (application micro modele)	54
Figure V.2: Traitement de l'eau d'injection par adsorption des ions de sulfates sur les nanotubes de carbone (application micro modele).....	55
Figure V.3: Granulometrie de sable utilise.....	56
Figure V.4: Evolution de la permeabilite absolue en fonction du temps	58
Figure V.5: Evolution de la permeabilite (l'eau d'injection non traitee) en fonction du temps.....	59
Figure V.6: Evolution de la permeabilite (injection de l'eau traitee par les ntc) en fonction du temps.....	60
Figure V.7: Evolution de la permeabilite en fonction du temps (influence de l'eau d'injection non traitee sur la recuperation d'huile)	62
Figure V.8: Evolution de la permeabilite en fonction du temps (influence de l'eau d'injection traitee sur la recuperation d'huile)	63

Liste des tableaux	Page
Tableau I.1: Produits de solubilité du sulfate de baryum à 25°C mesures par différents auteurs.....	6
Tableau II.1: Comparaison entre l'outil enmax et les inhibiteurs.....	27
Tableau III.1: Analyses moyennes d'eau albien et l'eau cambrien	33
Tableau III.2: Les conditions opératoires	35
Tableau III.3: L'influence de la masse des NTC sur le taux d'adsorption	38
Tableau III.4: L'influence de la température sur le taux d'adsorption.....	39
Tableau III.5: L'influence du pH sur le taux d'adsorption	40
Tableau III.6: L'influence du temps d'adsorption sur le taux d'adsorption.....	41
Tableau IV.1: Les différentes variables et niveaux utilisées dans l'étude expérimentale ...	46
Tableau IV.2: Conception de la matrice avec modél3 pro pour les variables et le taux d'adsorption	47
Tableau IV.3: L'analyse de variance (anova) pour le modèle quadratique de surface de réponse du taux d'adsorption.....	48
Tableau IV.4: L'effet de chaque paramètre sur le taux d'adsorption	49
Tableau IV.5: Le taux d'adsorption expérimentale vs prédites.....	50
Tableau IV.6: Les paramètres optimaux du taux d'adsorption	53
Tableau V.1: La porosité des échantillons de sable.....	57
Tableau V.2: Résultats de test de la perméabilité absolue	58
Tableau V.3: Résultats de test de la perméabilité (l'eau d'injection non traitée).....	59
Tableau V.4: Résultats de test de la perméabilité (injection de l'eau traitée par les NTC).....	60
Tableau V.5: Résultats de test de la perméabilité (influence de l'eau d'injection non traitée sur la récupération d'huile)	61
Tableau V.6: Résultats de test de la perméabilité (influence de l'eau d'injection traitée sur la récupération d'huile).....	63
Tableau V.7: Le taux de récupération d'huile	64

ABRIVIATIONS

K_{ps}	Produits de solubilité
HMD	Hassi Messaoud
AD32	Anti dépôts
NF	Nanofiltration
OI	Osmose inverse
Ppm	Partie par million
CNT	Carbon nanotube
NTC	Nanotube de carbone
SR	Rapport de saturation du tartre
Pi	Le produit ionique
IS	Indice de saturation
MIC	Concentration Minimale d'Inhibition
EDTA	Ethylene Diamine Tetraacetic Acid
DTPA	Diethylene Triamine Pentaacetic Acid
SRU	Sulfate Removal Unit
PAA	Poly acide acrylique
ATMP	Acide amino triméthylène phosphorique
EDTMP	Acide éthylène diamine tétra méthylène phosphorique
DETPMP	Acide d'éthylène triamine penta méthylène phosphorique
PEHOMP	Acide penta éthylène hexamineoctakis méthylène phosphorique
HEDP	Hydroxy éthylidène bisphosphonates
PPCA	Acide phosphino poly carboxylique
DETPMP	Acide di éthylène triamine-penta-méthylène phosphonique
NTA	Acide Nitrilotri-acétique
MEB	Microscopie électronique à balayage
DRX	La diffraction des rayons X
MODDE	Modeling and Design
MPE	Méthode des plans d'expérience
RSM	Méthodologie de la surface de réponse
CCF	Centrale composite face
CCC	Centrale composite centré

NOMENCLATURE

C	Concentration	ppm
IP	L'indice de productivité	sm³/jr/bar
GOR	Gas Oil Ratio	sm³/sm³
P	Pression	psi ou Kg/cm²
Q	Débit	bbbl/jour ou m³/h
S	Solubilité	g/l au mol/l
T	Température	°C
V	Volume	L
R	Taux d'inhibition	%
EF	Efficacité d'inhibition	%
K	Perméabilité	Darcy
Ø	Porosité	%

Sommaire	Page
Remerciement.....	I
Dédicace.....	III
Résumé.....	IV
Liste des figures.....	VI
Liste des tableaux.....	VIII
Liste des abréviations.....	IX
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Etude Bibliographique

Introduction.....	3
I.1 Sulfates de baryum BaSO ₄	3
I.1.1 Propriétés physico-chimiques des sulfates de baryum	4
I.1.2 Structure cristalline du sulfate de baryum	4
I.1.3 Solubilité du sulfate de baryum	5
I.2 Dépôt des sulfates de baryum	7
I.2.1 Mécanisme de formation des dépôts.....	7
I.2.2 Les principales causes de formation des dépôts	9
I.3 Effet de paramètres sur la formation de BaSO ₄	10
I.3.1 L'influence de la température	11
I.3.2 L'influence de la pression.....	11
I.3.3 L'influence de PH	11
I.3.4 L'influence de la salinité.....	12
I.4 Taux de Saturation.....	12
I.5 Prévention et Traitement de Dépôt BaSO ₄	13
I.5.1 Traitement préventif	13
I.5.1.1 Le procédé soustractif	13

Sommaire

I.5.1.2 Le procédé additif (par Injection Continue d'un inhibiteur)	13
I.5.1.3 Squeeze de la solution d'inhibiteur dans la formation	13
I.5.1.4 Dissolution chimique	14
I.5.1.5 Désulfatation des eaux d'injection	15
I.5.1.6 Les inhibiteurs	16
I.5.2 Traitement curative	17
I.5.2.1 Miling	17
I.5.2.2 Broach	17
I.5.2.3 Scale Blaster	18
I.5.2.4 Jett Blaster	19
I.6 Les travaux réalisés (l'état de l'art) de traitement des dépôts de sulfates de baryum	19

Chapitre II : Étude comparative entre les techniques de traitements de BaSO₄

Introduction.....	21
II.1 Extraction des dépôts de BaSO ₄ dans laboratoire IRARA	21
II.1.1 Attaque acide	21
II.1.2 Attaque alcaline	21
II.1.3 Attaque alcaline Teneur NaCl	22
II.1.4 Dosage Du magnésium.....	23
II.1.5 Dosage du fer total.....	23
II.1.6 Dosage Du Calcium.....	24
II.2 Utilisation des inhibiteurs (inhibiteur AD32)	25
II.3 Utilisation de l'outil ENMAX	26
II.4 Comparaison entre l'utilisation de l'outil ENMAX et les inhibiteurs	27

Chapitre III : Adsorption des ions SO₄⁻² par les nanotubes de carbone

III.1 Traitement de l'eau d'injection par les nanotubes de carbone.....	28
III.1.1 Réactifs et matériels utilisées	28
III.1.2 Adsorption des ions SO ₄ ⁻² par les NTC.....	28

Sommaire

III.1.2.1 Caractérisation des nanotubes de carbone (NTC)	28
III.1.2.2 Préparation des solutions (eau d'injection et eau de formation)	32
III.1.2.3 Protocole et conditions expérimentales	33
III.1.2.4 Dosage des ions SO_4^{-2} par la solution BaCl_2	36
III.1.2.5 Résultats et discussion	38

Chapitre IV : Optimisation des conditions d'expérience l'adsorption par MODDE 13

Pro

Introduction.....	43
IV.1 Méthodologie expérimentale	44
IV.2 Définition de la réponse et des facteurs	45
IV.3 Établissement et analyse de modèle	46
IV.3.1 Analyse des contours (4D).....	51
IV.3.2 Résultat de l'étude d'optimisation	53

Chapitre V : Application dans le micro-modèle

Introduction.....	54
V.1 Déroulement des expériences	54
V.1.1 Préparation des solutions (eau d'injection et eau de gisement)	54
V.1.2 Dispositif expérimental	54
V.1.3 Protocole expérimental.....	55
V.2 Caractérisation des échantillons.....	56
V.3 Mesure de la porosité et de la perméabilité	57
V.3.1 La porosité.....	57
V.3.2 La perméabilité.....	57
Conclusion générale et Perspectives.....	65
Références bibliographiques	a
Annexes	f



Introduction générale

Introduction générale

L'industrie pétrolière cherche à obtenir les meilleurs rendements de production et récupérer le maximum des réserves d'huile en place. Pour atteindre cet objectif, elle lutte contre tous les problèmes qui font obstacle à la productivité [1] Cette dernière diminue suite à une déplétion naturelle ou à cause des dépôts organiques et /ou minéraux.

Le tartre de sulfate peut résulter de changements de température et/ou de pression lors de l'écoulement de l'eau d'un endroit à l'autre, mais la principale cause de l'entartrage par le sulfate est l'incompatibilité chimique entre l'eau injectée, à forte concentration en ions sulfate (SO_4^{-2}), et les eaux de formation, à forte concentration en ions calcium(Ca^{+2}), baryum(Ba^{+2}) et strontium(Sr^{+2}). Lorsque ces deux eaux se mélangent, une saumure sursaturée est créée et CaSO_4 , BaSO_4 et SrSO_4 se déposent [2].

Problématique de l'étude

Le drainage assisté par injection d'eau ou de gaz qui permet de maintenir la pression générale du réservoir. Cette dernière technique, dite de récupération secondaire, pour des raisons techniques et économiques, est très employée. Malheureusement dans pas mal de cas, il existe une incompatibilité entre l'eau de formation et l'eau injectée ce qui entraîne la formation de dépôts minéraux et de corrosions particulièrement néfastes au bon fonctionnement des installations de production [3].

Les dépôts de sulfates, et en particulier les sulfates de baryum qui sont l'objet de notre étude se caractérisent par le colmatage rapide des installations de fond et celles de surface.

Afin de maintenir l'exploitation particulièrement perturbée par ce phénomène et de réduire le coût de la maintenance des installations, plusieurs techniques ont été utilisées telles que la prévention des dépôts de BaSO_4 par divers inhibiteurs.

Objectifs de l'étude

Jusqu' au jour d'aujourd'hui le traitement des dépôts de BaSO_4 reste insuffisant pour l'inhibition totale de ces dépôts et pour atteindre une productivité maximale c'est pour cela notre travail se base sur le traitement de l'eau d'injection par adsorption des ions SO_4^{-2}

Introduction générale

en utilisant les Nanotubes de Carbone activés comme adsorbant grâce à sa grande surface spécifique.

Parmi les principaux objectifs cibles par cette étude sont :

- ✓ La mise en évidence des dépôts minéraux et leur disposition.
- ✓ La réunion des paramètres thermodynamiques et chimique pour lutter contre ces dépôts.
- ✓ La construction d'un simple appareillage permettant de déterminer les paramètres petro physique.
- ✓ Epreuve de NTC et leur efficacité.

Dans ce contexte, on a proposé d'étudier l'inhibition des dépôts des sulfates de baryum par la méthode de traitement de l'eau d'injection (adsorption des sulfates par les nanotubes de carbone).

Afin de mieux positionner le sujet de ce mémoire, la première partie est consacrée à une étude bibliographique qui présente un aperçu général sur les sulfates de baryum, leur déposition et les différentes méthodes de prévention et de traitement des dépôts de sulfates de baryum.

La deuxième partie présente une étude expérimentale qui composée de quatre (4) chapitres ; le premier chapitre se rapporte à une étude comparative entre les techniques de traitement de $BaSO_4$ dans les champs de Hassi Messaoud (utilisation de l'inhibiteur AD32 , Utilisation de ENMAX) .le second chapitre se focalise sur l'adsorption des ions SO_4^{-2} dans l'eau d'injection par les nanotubes de carbone ,par la suite nous avons présenté l'optimisation des conditions expérimentales de l'adsorption par le logiciel MOODE13 Pro en utilisant la méthodologie de surface de réponse (RSM) , enfin dans le dernier chapitre on a construit un micro-modèle pour l'exploitation des résultats obtenus .

Finalement, notre travail se termine par une conclusion générale et quelques perspectives.



Chapitre I

Etude Bibliographique

Introduction

Les dépôts de BaSO_4 posent un problème difficile en raison de la faible solubilité du BaSO_4 dans la plupart des types de fluides. En outre, la plupart des acides ont une faible réactivité proportionnelle au tartre de BaSO_4 . Le dépôt continu de BaSO_4 sur la surface des tubes de production n'exposait que très peu de surface pour le traitement chimique et, par conséquent, ce tartre était presque impossible à éliminer une fois qu'il était déposé [4].

Pour bien comprendre la déposition, et le traitement de BaSO_4 , en se basant sur la littérature, nous avons fait dans ce chapitre un résumé bibliographique sur la structure des sulfates de baryum, influence des paramètres sur leur croissance ainsi leurs différents traitements avec quelques exemples tirés de travaux déjà réalisés.

I.1 Sulfates de baryum BaSO_4

De toutes les écailles présentes dans l'industrie pétrolière, les écailles de sulfate de baryum sont les plus facilement précipitées en raison de la très faible solubilité (2,3 mg/L à STP). De la barytine dans l'eau les écailles de barytine sont généralement de couleur grisâtre. Bien que la barytine pure soit blanche, les écailles peuvent contenir des impuretés ou des matières organiques qui leur donnent une teinte noirâtre. La gravité spécifique de la barytine est d'environ 4,5. Les écailles sont assez dures, leur dureté Mohr étant comprise entre 2,5 et 3,5 [5].

La formation de BaSO_4 est principalement due au fait que l'eau de formation contient une forte concentration de Ba^{+2} et que l'eau d'injection contient généralement une forte concentration de SO_4^{-2} et que ces deux éléments entrent en contact dans la région du puits de forage. Ainsi, ce tartre va bloquer les tubulures de production, réduire la porosité et la perméabilité du réservoir car la barytine est un minéral très insoluble et a un produit de solubilité faible $K_{PS}=10^{-10}$ [6].

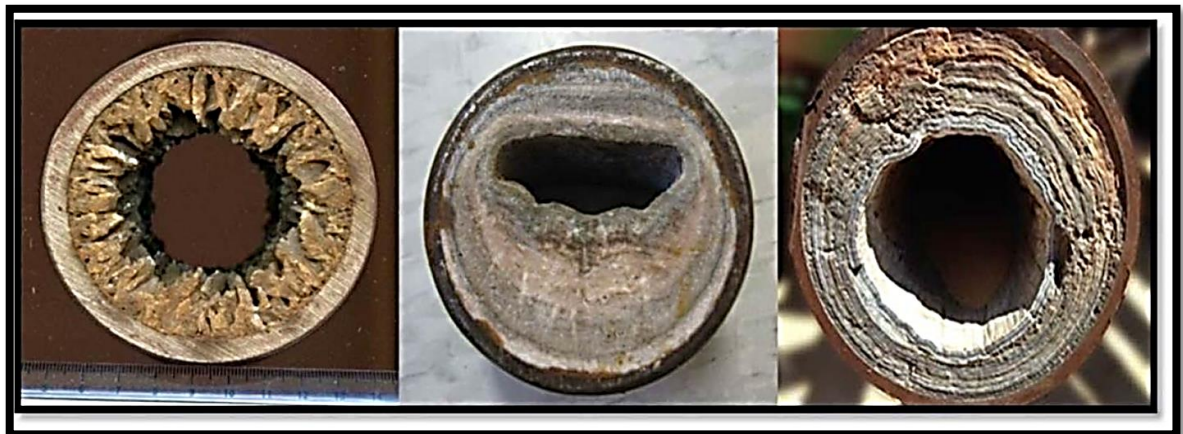


Figure I.1: Sulfate de baryum (BaSO_4) [7].

I.1.1 Propriétés physico-chimiques des sulfates de baryum

Le sulfate de baryum se présente sous la forme d'un cristal ou d'une poudre orthorhombique de couleur blanche, il est également appelé barytine. C'est un minéral cristallin blanc opaque à transparent modérément mou, comme le montre la figure I.2. Le sulfate de baryum se forme par le mélange d'un fluide contenant du baryum et de l'ion sulfate dans l'eau [8].

Le sulfate de baryum a sa formule chimique $BaSO_4$ ayant une masse moléculaire relative de 233,4, une densité relative de 4,5 (15 °C), un point de fusion de 1580 °C et un indice de réfraction de 1,637. Il est presque insoluble dans l'eau avec une solubilité de 0,00022 à 18 °C et de 0,0041 à 100 °C [8].

Il est légèrement soluble dans l'acide sulfurique concentré et soluble dans une solution de carbonate de métal alcalin dans laquelle il est converti en carbonate de baryum il est insoluble dans d'autres types d'acides ou de bases. Dans la nature, il existe sous la forme minérale de baryte [9].

La composition massique du sulfate de baryum est de 58,84% de baryum, 13,74% de soufre et 27,42% d'oxygène [8].



Figure I.2: Baryum Sulfate minéral [8,9].

I.1.2 Structure cristalline du sulfate de baryum

Les cristaux de $BaSO_4$ comme ceux du $SrSO_4$ sont, d'une part, orthorhombiques mailles très voisines, d'autre part, ils sont de nature poreuse avec tendance à absorber les ions étrangers qui peuvent Co-précipiter. Par contre le $CaSO_4$ est orthorhombique, monoclinique à mailles très différentes de celles du $BaSO_4$ et du $SrSO_4$. Le sulfate de baryum cristallise dans le système orthorhombique. Ses paramètres de maille varient selon les auteurs. Obtient [10]:

$$a = 8,88 \text{ \AA} ; b = 5,46 \text{ \AA} ; c = 7,16 \text{ \AA}$$

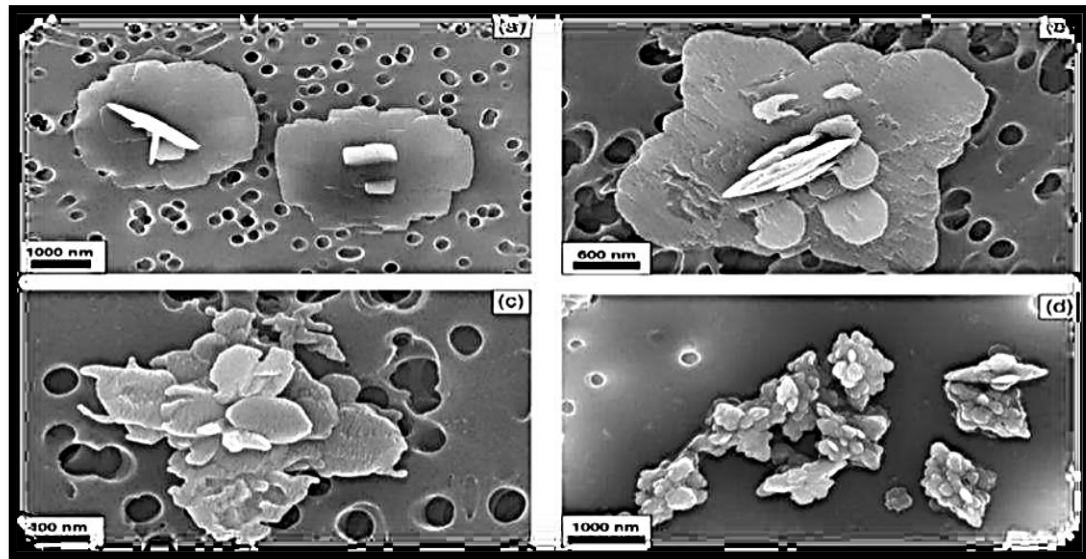


Figure I.3: Structure cristalline de sulfate de baryum par SEM [10].

I.1.3 Solubilité du sulfate de baryum

La solubilité est définie comme la quantité limite de soluté qui peut se dissoudre dans un solvant dans un ensemble donné de conditions physiques. Les propriétés chimiques qui nous intéressent sont présentes dans les solutions aqueuses sous forme d'ions. Certaines combinaisons de ces ions conduisent à des composés qui ont une faible solubilité. Une fois que la capacité de solubilité est dépassée, les composés précipitent de la solution sous forme de solides. Par conséquent, la précipitation de matériaux solides, qui peuvent former du tartre, se produira si [11] :

- L'eau contient des ions, qui sont capables de former des composés de solubilité limitée.
- Une modification des conditions physiques ou de la composition de l'eau entraîne une diminution de la solubilité.

Les facteurs qui affectent la précipitation, le dépôt et la croissance cristalline du tartre sont la sursaturation, la température, la pression, la force ionique, l'évaporation, le temps de contact et le pH. Un contrôle efficace du tartre devrait être l'un des principaux objectifs de toute injection d'eau efficace et de toute opération de production normale dans les champs de pétrole et de gaz [11].

Le tartre de sulfate de baryum (barytine) dans les champs pétrolifères peut être précipité facilement sur la base des informations déjà disponibles concernant les conditions thermodynamiques et la cinétique de la précipitation [11]. La solubilité du sulfate de baryum Augmente avec l'augmentation de la température, avec l'augmentation de la force ionique de la saumure et avec la pression. La précipitation du sulfate de baryum est plus

fortement affectée par la température [12].

Le BaSO_4 est, en effet, le sel de sulfate qui a la plus faible solubilité. A 25°C , Rosseinsky (1958) mesure par conductimétrie une solubilité égale à $1,04 \times 10^{-5}$ mol/L soit 2,4 mg/L. Malinin et al. (1969) et Helgeson (1969) mesurent un produit de solubilité à 25°C de $1,90 \times 10^{-10}$ et $1,99 \times 10^{-10}$ (mol/L)². Le Tableau I.1 regroupe quelques produits de solubilité à 25°C rapportés dans la littérature [13].

Tableau I.1: Produits de solubilité du sulfate de baryum à 25°C mesurés par différents Auteurs [13].

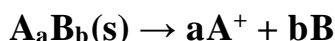
Références	Produit de solubilité à 25°C (mol/L) ²
Templeton (1960)	$1,10 \times 10^{-10}$
Khodakovskiy et al. (1966)	$1,02 \times 10^{-10}$
Blount (1977)	$1,06 \times 10^{-10}$
Raju et Atkinson (1988)	$1,10 \times 10^{-10}$

La solubilité de BaSO_4 dans l'acide sulfurique concentré (densité 1,853) est de 15,89g dans 100g de solution saturée à 25°C . La solubilité chute rapidement quand la solution d'acide sulfurique est diluée (0,05g pour 100g de solution saturée contenant 83,25% d'acide concentré) BaSO_4 est peu soluble dans les autres acides [13].

✓ Le produit de solubilité

Le produit de solubilité (K_{ps}) est le produit des concentrations des ions présents à l'équilibre [14].

Généralement, pour la réaction de dissolution :



La solubilité et le produit de solubilité sont attachés avec l'équation :

$$K_{ps} = [A^+]^a * [B^-]^b \dots (1) \quad [14]$$

La valeur du produit de solubilité dépend de la température. Plus le K_{ps} est bas, moins le composé est soluble [14].

✓ Le produit ionique

Produit ionique « P_i » produit des concentrations molaires des ions en solution d'un composé peu soluble [15].

✓ Conditions de précipitation

Si $P_i < K_{ps} \Rightarrow$ pas de précipitation.

Si $P_i > K_{ps} \Rightarrow$ existante de précipitation.

Si $P_i = K_{ps} \Rightarrow$ limite de précipitation (apparition du précipité) [15].

I.2 Déposition des sulfates de baryum

I.2.1 Mécanisme de formation des dépôts

Le dépôt de tartre peut se produire à partir d'un type d'eau en raison d'une sursaturation en sels formant le tartre, attribué à des changements dans les conditions physiques dans lesquelles l'eau existe. Le tartre se dépose également dans les pompes de fond de puits, les tubes, les conduites d'écoulement du tubage, les dispositifs de chauffage, les dispositifs de traitement, les réservoirs et autres équipements et installations de production.

Le tartre peut se produire à proximité en aval de tout point du système de production où une sursaturation est générée. La sursaturation peut être générée dans l'eau en modifiant les conditions de pression et de Température ou en mélangeant deux eaux incompatibles. Les dépôts les plus courants dans les champs pétroliers sont les carbonates de calcium, les sulfates de calcium, et les sulfates de baryum [16].

La précipitation ne se produit que si la sursaturation est très importante et elle est accélérée par la présence de points spécifique permettant d'initier la première étape de précipitation du dépôt : la nucléation, formation du premier germe solide dans la solution. Suivent alors les étapes de germination puis croissance du dépôt, tant que les conditions thermodynamiques sont favorables [17].

➤ Agglomération et agrégation

Des cristaux peuvent s'associer pour former un ensemble homogène et cohérent. Selon la nature des forces qui lient les cristaux on distingue :

- ✓ la coagulation ou floculation qui mettent en jeu des forces faibles de type van der Waals.
- ✓ l'agrégation qui consiste en un assemblage rigide de particules cristallines individuelles. Les liaisons entre les particules sont alors des ponts cristallins.
- ✓ L'agglomération qui est un assemblage plus ou moins lâche de particules.
- ✓ L'agglomération peut intervenir en l'absence de sursaturation, ce mécanisme concerne plus particulièrement les particules de tailles inférieures [18].

➤ Nucléation

La nucléation est un processus complexe qui correspond à la phase où le cristal commence à se former. Elle correspond à une interaction entre un ion et une molécule, conduisant à la formation d'un amas, qui constitue un noyau stable pouvant servir de centre

de cristallisation. Le processus de nucléation peut se produire spontanément ou être induit par des paramètres ou conditions externes. La figure I.4 illustre les différents types de nucléation qui peuvent se produire en fonction des conditions environnementales : la nucléation primaire, qui peut être spontanée ou induite par des particules étrangères et la nucléation secondaire qui est plus susceptible de se produire en présence d'impuretés dans la solution [19].

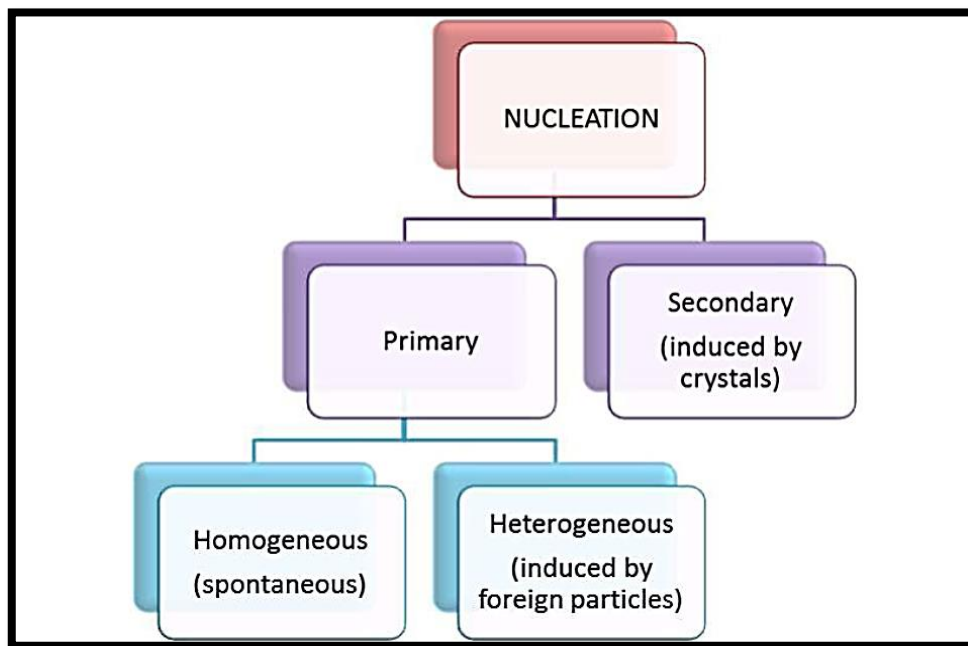


Figure I.4: Les différents types de nucléation [19].

➤ **Croissance du Cristal**

Comme nous l'avons vu dans la section précédente, après le processus de nucléation, l'étape suivante implique la croissance de la particule (nucléi) en une particule plus grande par l'ajout de la molécule de la solution sursaturée. Ce processus est connu sous le nom de croissance cristalline, parallèlement à la nucléation, détermine la taille finale des particules et la distribution du système. Le mécanisme de la croissance cristalline est décrit par trois théories : l'énergie de surface, la théorie de la couche d'adsorption et la théorie de la dislocation de la vis. Et la théorie des dislocations à vis, qui sont expliquées dans les sous-sections suivantes [8].

Lorsque les grains de cristal apparaissent, deux facteurs interviennent :

- ✓ La fréquence avec laquelle de nouveaux ions arrivent à la surface du cristal déjà formé, cette fréquence est d'autant plus grande que leur concentration dans la solution est grande. Les grains de cristaux auront tendance à grossir plus vite si les concentrations des ions sont plus importantes.

- ✓ La vitesse avec laquelle les ions s'ordonnent dans le réseau cristallin. Si le premier facteur est prépondérant, les grains de précipité grossiront sous ordre, et l'on obtiendra des cristaux très irréguliers présentant des cavités et donc une plus grande surface (cristaux poreux). Au contraire, si le deuxième est prépondérant, les cristaux seront réguliers [20].

➤ **Formation du germe(Germination)**

La germination est la période nécessaire pour regrouper des ions ou des molécules à l'intérieur d'un espace supposé sphérique caractériser par un rayon. La précipitation commence par la formation de germes ou de pont sous forme déterminée et qui caractérisent progressivement. Ils sont constitués par l'association de quelques ions par exemple Ba^{+2} et SO_4^{-2} , ces germes grossissent par fixation (adsorption) de nouveaux ions de Ba^{+2} et SO_4^{-2} le cristal grossit [20].

➤ **Sursaturations des sels économiquement solubles**

Le produit de solubilité est caractéristique du sel et des conditions thermodynamique; tous variation de ces derniers fera aussi varier le produit de solubilité et provoquera donc des précipitations. Pour amorcer un début de germination, il est nécessaire de dépasser le produit de solubilité. Ce dépassement est caractérisé par le degré de saturation défini comme suit [20]:

$$\varphi = \frac{C_{sel}}{C_{p sel}} \dots (2) \quad [20]$$

φ : Degré de saturation;

C_{sel} : Concentration du sel à $t=0$;

$C_{p sel}$: Concentration du sel à l'équilibre thermodynamique

I.2.2 Les principales causes de formation des dépôts

➤ **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.

Lorsque la concentration de l'un de ces gaz diminue, un déséquilibre se produit, entraînant la formation de dépôts. En effet, la baisse de la concentration en dioxyde de carbone CO_2 par exemple [18].

➤ **Changement de température**

Les surfaces d'un équipement chaud tel qu'un moteur ou un échangeur de chaleur pour une pompe conduisent à la formation de dépôts, la chaleur provoque un entartrage [21].

Des études ont montré que la solubilité du BaSO_4 augmente avec l'augmentation de la température (20-100 ° C) et il y a donc moins de précipitations à des températures plus élevées [22].

En commun, une augmentation de la température de 40° à 90° C provoque une augmentation de la solubilité de BaSO_4 et une diminution de la solubilité de CaSO_4 et SrSO_4 [25].

➤ **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.

La solubilité du sulfate de baryum dans l'eau est également favorisée par la présence des sels étrangers dissous [18].

➤ **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 standard 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 particules de baryum et l'eau de mer contenant des particules sulfates sont mélangées, le dépôt de sulfate de baryum est formé.

L'injection de l'eau du Lias a commencé en 1980. Elle contient, le plus souvent, des ions sulfates, le plus souvent sous forme de Na_2SO_4 . L'eau du réservoir associée à l'huile du réservoir producteur est le plus souvent chargée en sel et contient des cations strontium et calcium et une quantité importante de baryum sous forme de BaCl_2 . Le sel prédominant est le chlorure de sodium [18].

I.3 Effet de paramètres sur la formation de BaSO_4

Le tartre peut se produire en amont ou en aval de tout point du système de production où une sursaturation est générée. La sursaturation peut être générée dans une seule eau en modifiant les conditions de pression et de température ou en mélangeant deux eaux incompatibles. Les changements de température, de pression, de pH et de pression partielle

de CO₂/H₂S peuvent également contribuer à la formation d'un dépôt [24].

I.3.1 L'influence de la température

Templeton (1960) a étudié la solubilité de BaSO₄ dans des solutions de chlorure de sodium à 25 °C et à des molalités de chlorure de sodium. Il a trouvé qu'à force ionique constante la solubilité de BaSO₄ augmente avec l'augmentation de la température, et a observé que le sulfate de calcium présente une réaction inverse avec l'augmentation de la température. [20].

La solubilité du sulfate de baryum augmente avec l'augmentation de la température, avec l'augmentation de la force ionique de la saumure, et avec la pression. La précipitation du sulfate de baryum était affectée le plus fortement par la température [26]. Jacques et Bourland, 1983, ont décrit une étude de solubilité du sulfate de strontium dans une saumure de chlorure de sodium. Leur étude a montré que la solubilité du sulfate de strontium augmentait avec la force ionique et diminuait avec l'augmentation de la température [27].

I.3.2 L'influence de la pression

Les variations de pression provoquent des variations de concentration des gaz dissout, et dans ce cas, des déplacements d'équilibre susceptibles de modifier les conditions de précipitation. En effet les grandes variations de pression ont lieu au cours de la remontée des effluents en surface dans les puits producteurs, ce qui provoque une évaporation partielle de l'eau conduisant à une précipitation rapide de BaSO₄ et CaSO₄, par contre la diminution de la pression favorise la formation des dépôts de CaCO₃ [28].

Les sulfates de calcium, de baryum et de strontium sont plus solubles à des pressions plus élevées. Par conséquent, l'eau de formation va souvent précipiter un dépôt de sulfate lorsque la pression est réduite pendant la production. Le tartre peut se déposer autour du puits, au niveau des perforations dans le puits. Ou dans la pompe de fond en aval (si elle est utilisée). Le sulfate de baryum est courant au niveau des perforations ou en aval des chokes, où la pression est considérablement réduite. Une chute de pression peut provoquer un dépôt de sulfate de calcium. La raison est tout à fait différente de celle pour le carbonate de calcium. La présence ou l'absence de CO₂ en solution n'a pas grand-chose à voir avec la solubilité du sulfate de calcium. La solubilité de la formation de tartre dans un système biphasé augmente avec l'augmentation de la pression pour deux raisons [26].

I.3.3 L'influence de PH

La quantité de CO₂ présente dans l'eau affecte le pH de l'eau et la solubilité du carbonate de calcium. Cependant, la cause de l'acidité ou de l'alcalinité de l'eau n'a pas

vraiment d'importance. Plus le pH est faible, moins la précipitation du CaCO_3 est probable. Inversement, plus le pH est élevé, plus la précipitation est probable [26].

En effet, quand on est en présence d'un PH acide, l'activité de H^+ (qui a pour origine la dissociation des acides faibles comme le H_2SO_4), est très forte, elle attaque facilement le dépôt, par contre la présence d'un PH basique provoque la formation des oxydes qui augmente la masse du dépôt et diminue la solubilité [28].

I.3.4 L'influence de la salinité

Une augmentation de la concentration des électrolytes, accélère la vitesse de formation des dépôts. Dans le cas des solutions diluées, les activités des différents ions en présence peuvent être assimilées à leurs concentrations. Pour des eaux chargées en sels, ces ions sont assez rapprochés pour exercer entre eux des interactions électrostatiques non négligeables, l'effet est d'autant plus prononcé que le nombre et les charges des ions en présence sont importantes, il est caractérisé par la force ionique qui est la demi somme des concentrations de chacun des ions multipliées par les carrés de leurs charges. Les ions sont d'autant plus marqués que la force ionique de solution est importante, il résulte de ceci que la solubilité d'un sel est augmentée par addition d'un autre sel pour peu que les deux cohabitent ne comportent pas d'ions communs [28].

I.4 Taux de Saturation

La tendance à la formation de tartre peut être prédite en calculant le rapport de saturation du tartre (SR). Lorsqu'un sel peu soluble tel que le sulfate de baryum (BaSO_4) est ajouté à l'eau, les ions Ba^{+2} et SO_4^{-2} se dissolvent dans la solution de saumure. Le SR est alors calculé comme suit [29] :

$$\text{SR} = \frac{(\text{Ba}^{+2})(\text{SO}_4^{-2})}{K_{\text{sp}}(\text{T,P})} \dots\dots(3) \quad [29]$$

Où (Ba^{+2}) et SO_4^{-2} désignent les activités aqueuses du baryum et du sulfate, respectivement, en unités molaires. K_{PS} désigne le produit de solubilité du sulfate de baryum. $K_{\text{PS}}(\text{T}, \text{P})$ indique que le produit de solubilité est une fonction de la température et de la pression. Lorsque le SR calculé est supérieur à 1, la solution est sursaturée et la précipitation du calcaire peut avoir lieu à partir de la solution. Par la suite, l'indice de saturation (SI) peut être calculé comme le logarithme en base 10 du RS [29] :

$$\text{SI} = \log_{10}(\text{SR}) = \log_{10} \frac{(\text{Ba}^{+2})(\text{SO}_4^{-2})}{K_{\text{sp}}(\text{T,P})} \dots\dots(4) \quad [29]$$

Si $\text{SI} = 0$, la solution est en équilibre (saturée) avec le minéral de tartre d'intérêt et l'eau ne peut pas contenir plus du minéral en solution à une condition de température et de pression donnée ; si $\text{SI} < 0$, la solution est sous-saturée par rapport au minéral de tartre et

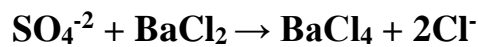
l'eau a la capacité de dissoudre plus du minéral, où la dissolution peut avoir lieu mais la précipitation est pas possible. Si $SI > 0$, la solution est sursaturée. Le minéral peut précipiter jusqu'à ce que la concentration en solution atteigne l'équilibre, mais cela peut être cinétiquement retardé [29].

I.5 Prévention et Traitement de Dépôt BaSO₄

I.5.1 Traitement préventif

I.5.1.1 Le procédé soustractif

Par élimination des ions formateurs de dépôts ; exemple élimination des ions sulfates SO_4^{2-} contenus dans l'eau d'injection, en précipitant ceux-ci par $BaCl_2$ suivant la réaction suivante [18]:



I.5.1.2 Le procédé additif (par Injection Continue d'un inhibiteur)

La méthode d'injection continue d'un inhibiteur est effectuée dans des puits injecteurs et Des puits producteurs. Cette technique permet de pomper sans interruption d'un inhibiteur En bas de la concentrique à une certaine profondeur. L'inhibiteur est dilué pour réaliser une Bonne distribution et pour éviter la précipitation aux abords de puits provoquée par L'inhibiteur concentré [30].

I.5.1.3 Squeeze de la solution d'inhibiteur dans la formation

Les traitements par "squeeze" sont l'une des techniques les plus courantes d'atténuation du tartre. Ils sont généralement déployés pour inhiber les dépôts de sulfate et en particulier la barytine, qui a une solubilité extrêmement faible et est très dure. La prévention est essentielle, car le tartre sulfaté ne se dissout à une vitesse raisonnable dans les meilleurs dissolvants que si l'on dispose de suffisamment de temps et de température [31]. Compte tenu de la faible température du réservoir, les dissolvants de tartre ne devraient pas être très efficaces. Les traitements préventifs et correctifs de l'entartrage sont donc le plan principal [32].

Actuellement, la majeure partie des traitements est réalisée via la technique du "squeeze" d'inhibiteur. Cette technique consiste en l'arrêt de la production du puits à traiter, puis injection d'un certain volume de solution aqueuse inhibitrice dans le réservoir et fermeture de celui-ci pour laisser l'inhibiteur s'adsorber sur la roche.

Cette opération peut durer de quelques jours à quelques semaines avant de remettre le puits en production, selon l'état d'endommagement par précipitation de la zone de réservoir aux abords des puits. Le procédé de rétention des molécules d'inhibiteurs sur la roche peut

avoir lieu selon différents modes, décrits ici [33].

- Adsorption réversible des molécules sur la roche,
- Précipitation des molécules sur la roche, qui peut être améliorée, dans le cas d'inhibiteurs phosphatés dans les réservoirs carbonatés, par l'injection d'une solution de CaCl_2 .

Lors de la reprise de la production, l'inhibiteur est progressivement libéré dans l'eau. Toutefois, pour être efficace, il doit être libéré dans les eaux de production à un taux suffisant qui permette de prévenir la formation des dépôts. Cette valeur est appelée la Concentration Minimale d'Inhibition (MIC) : concentration la plus basse d'inhibiteur pour laquelle les dépôts ne se forment pas/ne croissent pas. Ci-dessous, sur la Figure I.7, est représentée une courbe classique de libération d'inhibiteur en fonction de l'eau produite avec la MIC.

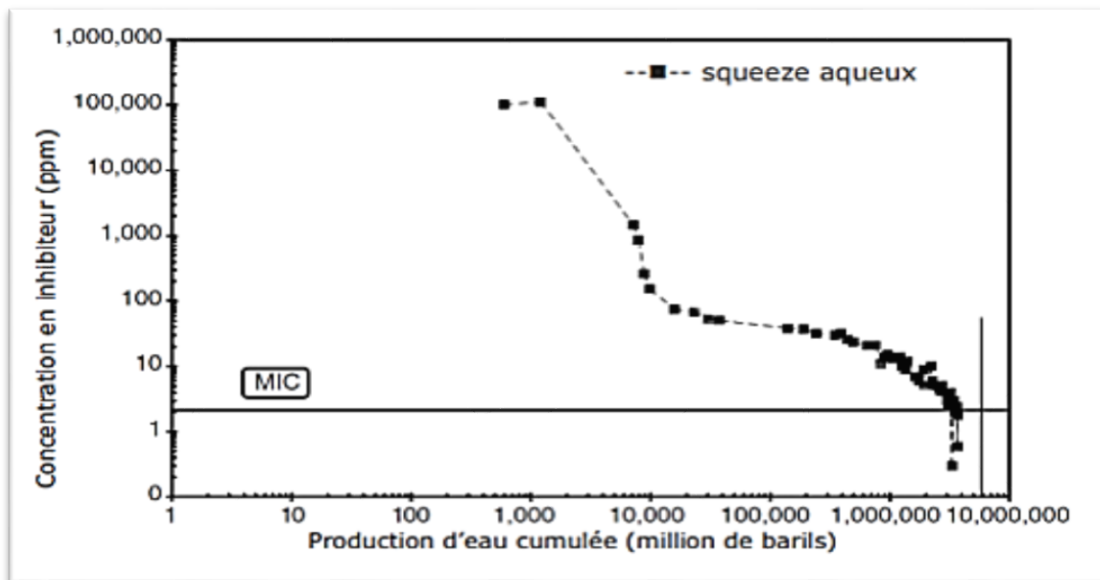


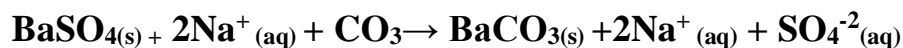
Figure I.5: Profil de concentration d'un inhibiteur dans les eaux de production [33].

I.5.1.4 Dissolution chimique

Le sulfate de baryum est un tartre extrêmement résistant et, une fois formé, il est très difficile de l'éliminer par acidification. Il n'est pas efficacement dissoluble par les acides. Une approche plus efficace pour l'inhibition de ce type de tartre est l'utilisation d'agents chélateurs. Les agents chélateurs sont des produits chimiques qui forment des complexes avec des ions métalliques libres et qui éliminent ainsi l'excès d'ions métalliques disponibles pour réagir avec les anions. Voici quelques exemples d'agents chélateurs courants (Ethylene Diamine Tetraacetic Acid) EDTA, l'acide (Diethylene Triamine Pentaacetic Acid) DTPA l'acide gluconique, l'acide citrique, et les antitartres/dispersants à base de

polymères tels que l'acide polyacrylique ou l'acide acrylique, les copolymères à base d'acide maléique [34]. Le but d'employer les agents de chélation tels que l'EDTA et les DTPA est de transformer le sulfate de baryum insoluble en carbonate de baryum ou d'autres composés il est plus facile à dissoudre qu'en utilisant un acide. En peut commander la stabilité du complexe du métal par la concentration en ion d'hydrogène (c.-à-d. pH). Ceci le plus généralement est fait par dissoudre l'hydroxyde de sodium en solution pour augmenter le pH de milieu. Une augmentation du pH favorisera la déportation des molécules d'EDTA et de DTPA (C.-à-d. l'enlèvement des atomes d'hydrogène) à la forme $(\text{EDTA})^{-4}$ ou (des ions de $(\text{DTPA})^{-6}$). Ces complexes d'ion peuvent maintenant adhérer au sulfate de baryum et enlever les ions de Ba^{+2} en conséquence, laissant les ions de SO_4^{-2} en solution [35].

La réaction chimique suivante se produit lorsqu'on utilise un agent chélateur tel que le DTPA ou l'EDTA avec de l'hydroxyde de sodium dans la solution. Na^+ n'est qu'un ion spectateur dans la réaction, comme le montre l'équation [35].



I.5.1.5 Désulfatation des eaux d'injection

Dans certains cas, et selon les caractéristiques géologiques du réservoir, les sulfates doivent être éliminés, notamment lorsque l'eau de formation est riche en ions Sr^{+2} et Ba^{+2} . Cela permet d'éviter la précipitation du sulfate de baryum et donc le colmatage des roches poreuses du gisement. Les sulfates peuvent être éliminés par des unités SRU (Sulfate Removal Unit) constituées de membranes de nano filtration / osmose inverse [36].

Ces unités comportent la même filière de traitement :

- ✓ prise en mer.
- ✓ tamisage grossier à 100 μm .
- ✓ filtration fine (par ultrafiltration, par Dual Media filtration ou à l'aide de filtres à cartouche).
- ✓ filtration par nano filtration pour éliminer les sulfates et atteindre des concentrations inférieures à 40 mg/L.

➤ La Nano filtration (NF)

Les nano filtrés sont mis en œuvres selon le principe de la filtration tangentielle avec un Transfert de matière à travers la membrane dû à un gradient de pression pouvant varier de 10 à 40 bars. La couche active de ces nano filtres est constituée d'un matériau organique ou Inorganique présentant une structure microporeuse avec des diamètres de pores de l'ordre

du nanomètre [37].

➤ **L'Osmose inverse (OI)**

L'Osmose inverse est basée sur la recherche d'équilibre d'un système. Deux fluides contenant des concentrations en solides dissous différentes et qui entrent en contact l'un avec l'autre vont se mélanger jusqu'à ce que la concentration soit uniforme. Lorsque ces deux fluides sont séparés par une membrane semi-perméable (qui laisse passer le fluide mais pas des solides dissous), le fluide contenant la concentration la plus faible traversera la membrane pour rejoindre le fluide avec la concentration la plus élevée. Après un moment le niveau d'eau sera plus élevé d'un côté de la membrane. La différence de niveau est appelé la pression osmotique. En appliquant une pression excédant la pression osmotique sur la colonne de fluide, on obtient l'effet inverse. Les fluides sont renvoyés dans le premier compartiment tandis que les solides dissous ne passent pas [38].

I.5.1.6 Les inhibiteurs

Les inhibiteurs de tartre sont une catégorie de produits chimiques spécialisés utilisés pour ralentir ou prévenir l'entartrage des systèmes d'eau [39]. Parmi eux on cite : L'EDTA, Acide Ethylène Diamino-tétra-acétique qui est un agent de contrôle des ions métallique le plus utilisé pour l'élimination des dépôts des sulfates de baryum, Les polyelectrolytes sont fréquemment utilisés en raison de leur grande efficacité, même dosée à l'état de traces, et de leur très bonne stabilité thermique et leur capacité à former un nombre relativement important de liaisons coordinatives avec les cations de la surface minérale. [40], Inhibiteurs inorganiques et organiques, les types inorganiques sont très efficaces ; cependant, leurs applications peuvent être limitées par une faible solubilité et une stabilité thermique inférieure à celle des inhibiteurs de tartre à base de phosphonate [41]. Leurs propriétés inhibitrices sont significativement affectées par l'augmentation de la température. En outre, ils s'hydrolysent en ortho phosphates avec la formation de sels de calcium insolubles [42], les types inorganiques comprennent les phosphates condensés, tels que les poly (méta phosphates) ou les sels de phosphate. Les inhibiteurs de tartre organiques appropriés disponibles sont le poly (acide acrylique) (PAA), l'acide phosphinocarboxylique, les polymères sulfonés et les phosphonates, Organophosphore Cela inclut toutes les formes d'inhibiteurs de tartre organiques contenant du phosphore [43]: ATMP, EDTMP, DETPMP, PEHOMP, HEDP, PPCA.

➤ **L'Inhibiteur AD32**

L'inhibiteur AD32 est un inhibiteur de dépôt utilisé pour le traitement des circuits D'eau afin d'éviter la précipitation des sels de calcium, de strontium, de baryum, de fer et

D'autres cations en association avec des sulfates, des carbonates et des oxydes. L'inhibiteur AD32 est particulièrement recommandé pour les lignes de pétrole brut et pour les circuits d'injection d'eau afin de contrôler l'entartage du tubing, des pompes, des Conduites...etc [44].

I.5.2 Traitement curatif

I.5.2.1 Milling

C'est l'une des premières méthodes utilisées pour briser les écailles minces et fragiles. Il s'effectue par grattage mécanique à l'aide d'un racleur, Il est utilisé pour gratter les Parois sur lesquels déposé le sulfate de baryum mais il peut causer des fissures au niveau de tubing au cours de l'opération. Cette opération est réalisée par les unités Wireline, Work Over et snubbing [45].

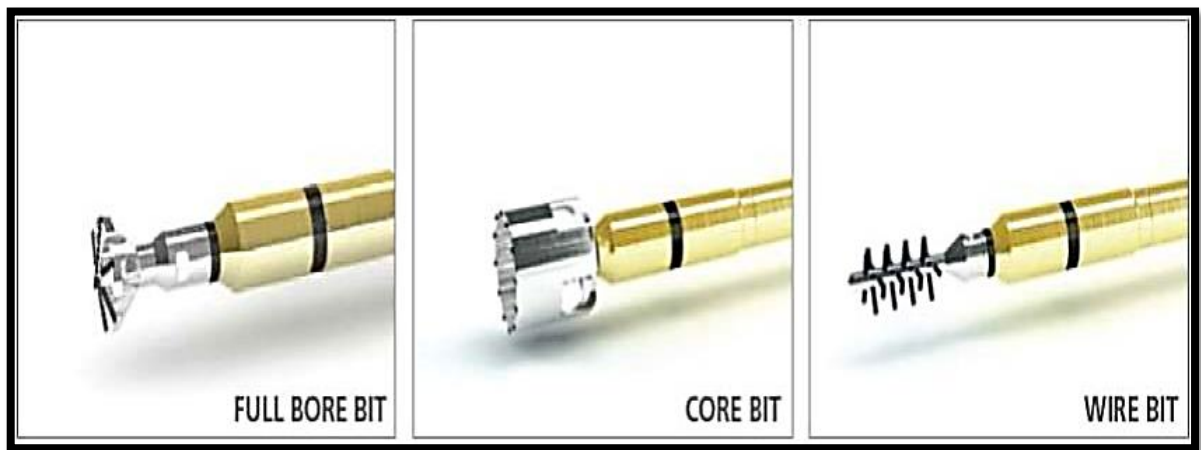


Figure I.6: Outil de Milling [46].

I.5.2.2 Broach

Une broche est normalement utilisée sur un câble mécanique et est un outil de fond de puits utilisé pour enlever le tartre dans les parties supérieures du tube de production afin d'augmenter le diamètre interne et de rétablir l'accès par câble aux parties plus profondes du puits. La broche est secouée de haut en bas pour éliminer l'accumulation de tartre sur la paroi du tubing. L'opération doit être répétée avec des broches de diamètre extérieur croissant, pour éliminer toute la calamine [47].



Figure I.7: Broche [47].

I.5.2.3 Scale Blaster

Scale Blaster est un traitement mécanique par l'unité coiled tubing employé principalement pour nettoyage des dépôts de sulfate de baryum au niveau des perforations et des obstructions à l'intérieur de tubing. Il consiste à utiliser un fluide visqueux avec un sable et à haute pression [48].

ScaleBlaster = Jet Blaster + gel + sable artificiel (Sterling Beads).

Les propriétés de Sterling Beads :

- ✓ N'est pas abrasive.
- ✓ Plus efficace sur, les dépôts très durs, les bouchons de ciment.
- ✓ Pour enlever les dépôts durs et inertes tels que $BaSO_4$.
- ✓ Nettoyage positif et à un seul passage.
- ✓ Technique sécurisé.



Figure I.8: Sterling Beads [48].

I.5.2.4 Jett Blaster

Il est utilisé pour l'élimination de tartre inerte $BaSO_4$, c'est un outil de nettoyage souple au jet à haute pression descendu par le coiled tubing [48].



Figure I.9: Jet Blaster [48 ,49].

I.6 Les travaux réalisés (l'état de l'art) de traitement des dépôts de sulfates de baryum

Ces dernières décennies, l'inhibition de la précipitation de sulfate de baryum a été largement étudiée en utilisant un grand nombre de techniques.

F. Jones et al (2002). Ont étudié l'effet d'une série de molécules de phosphonate sur la Précipitation du sulfate de baryum. Ils ont trouvé que l'augmentation du nombre de Groupes phosphonate dans ces molécules entraîne généralement une forte inhibition de la Précipitation du sulfate de baryum [50].

Christian Roque (1996) a étudié la maîtrise des paramètres d'utilisation et de contrôle de L'agent inhibiteur afin de résoudre rapidement les problèmes d'extrapolation liés à un Futur traitement anti-dépôts généralisé l'ensemble du champ de TFT [51].

F. Jones et al (2003). Ont utilisés L'acide éthylène diamine tétra-acétique (EDTA) pour inhiber la Formation des sulfates de baryum [52].

Zerrouki Lalmi (2008) a étudié l'inhibition du dépôt de sulfate de calcium par trois produits commerciaux (NALCO65 61, AD32, et SI4012) et par un composé synthétisé de famille de ferrocènes [20].

Mavredaki E. et al (2011). Ont examiné l'effet de l'acide polyphosphino carboxylique (PPCA) et de l'acide di éthylène triamine-penta-méthylène phosphonique (DETPMP) qui sont deux inhibiteurs commerciaux sur certains plans cristallins de sulfate de baryum [9].

Karima Larbaoui (2017) a étudié le pouvoir inhibiteur de deux familles de composés et leur effet sur la déposition des sulfates de baryum. Ces composés sont pour la première famille, des poly électrolytes à base de phosphonates et pour la seconde des polyacrylates-esters qui sont des inhibiteurs de dépôt commerciaux [12].

Kucher et al. (2006) ont trouvé que la variation des ions libres en solution, a une forte influence sur la distribution granulométrique trouvée. Par variation de la sursaturation, on peut produire de manière sélective une large gamme de tailles de particules, allant de la taille des micromètres à celle des nanoparticules inférieures à 50 nm. La variation du rapport d'ions libres à saturation constante et la variation de la sursaturation ont une grande influence sur la morphologie cristalline du sulfate de baryum [53].

Wong et al. (2001) ont étudié l'effet de l'excès d'ions sur la taille et la morphologie des particules, lors de la précipitation du sulfate de baryum et ont conclu que la variation du rapport des ions en solution est un moyen efficace pour parvenir à contrôler la taille des particules [54].

Yu T. et al (2016), ont étudié les méthodes de gravimétrie et de spectrométrie d'absorption atomique ont été utilisées pour étudier la capacité de détartrage et les mécanismes d'action des agents détartrants de type carboxy-ammonium. Les agents détartrants sont l'acide Nitrioltri-acétique (NTA), l'acide éthylène diamine tétra-acétique (EDTA), et l'acide diéthyltriamine penta acétique (DTPA) [55].

A. M. Ali, & H .Messaoud (2019) a étudié l'inhibition du dépôt de sulfate de calcium par le produit commercial AD32 [44].

Chapitre II

*Étude comparative entre les techniques
de traitements de $BaSO_4$*

Introduction

Ce chapitre est décomposé en trois parties, la première est réservée l'analyse d'un dépôt de séparateur ZCINA champ Hassi, la seconde est réservée au traitement préventif (AD32) pour empêcher la formation de sulfate de baryum et la troisième aux traitements curatifs (utilisation ENMAX).

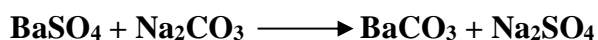
II.1 Extraction des dépôts de BaSO₄ dans laboratoire IRARA

II.1.1 Attaque acide

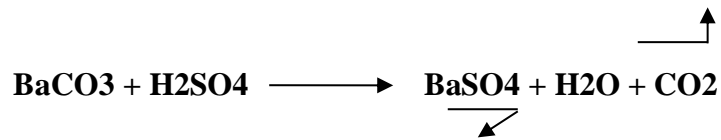
- Laver, Sécher et broyer l'échantillon.
- Prendre 1g de l'échantillon dans 60 ml d'eau régale (40 ml de HCl + 20 ml de HNO₃) et évaporer complètement la solution.
- Ajouter 20 ml de HCl et évaporer à sec, puis 10 ml d'eau distillée laisser bouillir pendant 1min, répéter l'opération précédente en ajoutant 20 ml d'eau, bouillir pendant 10min et enfin 100ml d'eau distillée et une ébullition de 15min, puis filtrer.
- Après filtration le précipité est gardé et le filtrat est ramené à un volume de 250 ml, pour doser le calcium, le magnésium, le fer, les sulfates, les phosphates, les sulfures, le sodium...etc. [56].

II.1.2 Attaque alcaline

- Le résidu insoluble, est calciné au four à moufle à 800°C dans un creuset en platine.
- Peser le contenu du creuset.
- Ajouter 5 à 6 g de carbonate de sodium. Faire la fusion au moufle à 900°C pendant 30 min.
- Retirer le creuset et laisser refroidir au dessiccateur



- Faire bouillir environ 200 cc d'eau distillée dans un bécher.
- Introduire le creuset dans le bécher et laisser bouillir jusqu' à ce qu'il se décolle.
- Après filtration (le filtrat contient de la silice et du sulfate de sodium et le filtre de carbonate de baryum), dissoudre le contenu du filtre avec HCl conc, un bécher de 250 ml. Etendre avec une d'eau distillée et faire bouillir la réaction ci-dessous.
- Après ébullition ajouter 10 N H₂SO₄. Un précipité blanc se forme nous indiquant la présence de sulfate de baryum. Laisser reposer une nuit ensuite filtrer, laver, sécher, et calciner au four à 800°C [56].



Soit P₂ le poids du précipité obtenu :

$$\% \text{BaSO}_4 = P_2 \times 100$$

$$\% \text{SiSO}_2 = (P_1 - P_2) \times 100$$

$$P_{\text{creuset+1g de dépôt avant calcination}} = 39.134\text{g}$$

$$P_{\text{creuset+1g de dépôt après calcination}} = 38.3383\text{g}$$

$$P_1 = 39,134 - 38,3383 = 0.8\text{g}$$

Donc il y a 80 % (BaSO₄ + silices)

$$P_2 = 0.69\text{g donc}$$

$$\% \text{BaSO}_4 = 0.69 \times 100 = 69 \%$$

$$\% \text{SiSO}_2 = (0.8 - 0.69) \times 100 = 11 \%$$

II.1.3 Attaque alcaline Teneur NaCl

- Peser 1g de l'échantillon (séché et broyé).
- Dissoudre dans un volume d'eau avec chauffage.
- Filtrer la solution puis compléter à 100 ml d'eau distillée.
- Prélever 5ml et doser par AgNO₃ (0.1 N ou 0.01 N) en présence d'indicateur K₂CrO₄.
- Soit v le volume dépenser d'AgNO₃ [56].

$$\% \text{NaCl} = 58,45 \cdot N \cdot V \cdot 10/5$$

$$\% \text{NaCl} = 58,4 \cdot 0,1 \cdot 0,85 \cdot 10/5$$

$$\% \text{NaCl} = 9,9365 \%$$



Figure II.1: Solution de dosage AgNO₃ [56].

II.1.4 Dosage Du magnésium

- Prélever une prise d'essai de l'échantillon.
- Ajouter 5ml de tampon ammoniacal (pH=10) + noir urochrome T, la solution devient rouge-vin.
- Titrer avec L'EDTA 0.1M jusqu'au virage au bleu, soit V₂ le volume versé [56].

$$[\text{Mg}^{+2}] = 24,3.M.1000 (V_2-V_1) D/Pe$$

24.3 : masse molaire de du Magnésium

M : Molarité d'EDTA

V : volume d'EDTA écoulé

Pe : prise d'essai (20ml)

D : Facteur de dilution = 1/4

[Mg⁺²] est exprimée en mg/l

$$[\text{Mg}^{+2}] = 24,3.0,01.1000.3.1/ (20.4) = 9,41625\text{mg/l}$$

1 mole de Ca —————> 1 mole de CaSO₄

24,3g —————> 120g

9,41625mg —————> Y

$$Y = 9,41625.120/24,3 = 46,5\text{mg}$$

46,5mg —————> 1000mg

X —————> 100mg

$$X = 4,65\text{mg} \text{ donc } [\text{MgSO}_4] = 4,65\%$$

II.1.5 Dosage du fer total

Avant de doser le fer il faut s'assurer de sa présence

- Ajouter 2 gouttes d'HCl conçu à l'échantillon.
- Etendre avec de l'eau distillée puis ajouter 2 à 3 gouttes de ferrocyanure de potassium.
- K₄Fe (CN)₆, la couleur bleue indique la présence du fer.
- Prélève 25ml du filtrat dans un bécher de 250ml.
- Oxyde le milieu avec HNO₃ à chaud.
- Laisser refroidir, on élève le ph avec NaOH puis on rajoute l'acide acétique dilué et d'acétate de sodium pour amener le pH entre 3 et 3.5.



Figure II.2: PH mètre [56].

- Ajouter ensuite 5ml d'indicateur (Acide sulfo salicylique)
- Titrer par l'EDTA 0.1M ou 0.01M selon la concentration du fer jusqu'à virage pourpre
- au jaunâtre [56].

$$[\text{Fer}] = \text{M.V. } 55,85.1000.\text{D/Pe}$$

55.85 g : Masse molaire du fer

V : le volume d'EDTA versé

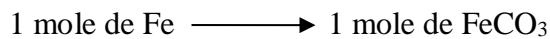
Pe : Prise d'essai

D : Facteur de dilution

[Fer] est exprimée en mg/l

$$[\text{Fer}] = 0,01.4,5. 55,85.1000/(4.50)$$

$$[\text{Fer}] = 12.56 \text{ mg/l}$$



$$55.85 \longrightarrow 116\text{g}$$

$$12.56 \text{ mg} \longrightarrow Y$$

$$Y = 12,56.116/55.85 = 26.1\text{mg}$$

$$26.1\text{mg} \longrightarrow 1000\text{mg}$$

$$X \longrightarrow 100\text{mg}$$

$$X = 2.61\text{mg} \text{ donc } [\text{FeCO}_3] = 2.61\%$$

II.1.6 Dosage Du Calcium

- Prélever une prise d'essai de l'échantillon
- Ajouter 5ml de NaOH 1N (pH = 13) + murexide, la solution devient rose
- Titrer avec L'EDTA 0.1M jusqu'au virage au violet, soit V₁ le volume versé [56].

$$[\text{Ca}^{+2}] = 40,08. M .1000. V_1. D/Pe$$

40.08 g : Massa molaire du calcium

M : Molarité de l'EDTA

V₁ : le volume d'EDTA écoulé

Pe : Prise d'essai

D : facteur de dilution

[Ca⁺²] = est exprimée en mg/l

$$[\text{Ca}^{+2}] = 40,08 \times 0,01 \times 1000 \times 1,4 / (20 \times 4) = 7,014 \text{ mg/l}$$

1 mole de Ca → 1 mole de CaSO₄

40.08g → 136.14g

7,014mg → Y

$$Y = 7,014 \times 136,14 / 40,08 = 23.8245 \text{ mg}$$

23.8245mg → 1000mg

X → 100mg

X = 2,38245mg donc [CaSO₄] = 2,38245%



Figure II.3: Solution de dosage EDTA [56].

II.2 Utilisation des inhibiteurs (inhibiteur AD32)

On prend comme exemple le travail qui a été réalisé en 2019, dans ce travail ils ont utilisé l'inhibiteur (AD32) au niveau de puits OL6 dans le champ de HMD qui présente un pourcentage important des dépôts des sulfates de baryum et prévenir leurs croissance [57].

D'après les Résultats de test de jaugeage qui a été réalisé au niveau du puits OL6 dont le but principal est de mesurer le débit de production et de caractériser certains paramètres

tels que le GOR, la température d'huile ainsi que la salinité de l'eau. Ils ont obtenus les résultats suivants : Une diminution excessive de débit de 42.8 m³/h jusqu'au 2.36 m³/h correspond à une chute de 40.44 m³/h. Ces traitements ont provoqué une légère amélioration de production [57].

➤ **Efficacité de traitement :**

La détermination de l'efficacité de traitement se fait par la relation suivante [56]:

$$E = \frac{Q_{\text{après}} - Q_{\text{avant}}}{Q_{\text{avant}}} \dots\dots(5) \quad [56]$$

E : efficacité de traitement.

Q après : débit après traitement.

Q avant : débit avant traitement.

Application numérique :

$$E = \frac{3,84 - 2,36}{2,36} = 62,71\% \dots\dots(6)$$

II.3 Utilisation de l'outil ENMAX

On prend comme exemple le travail qui a été effectué en 2019 au niveau du puits MD 525, où ils ont installé sur la ligne d'écoulement de 8 pouces ENMAX qui est un dispositif de prévention utilisé spécialement pour les dépôts de sulfates de Baryum. Ayant objectif de casser la liaison ioniques entre le sulfate SO₄⁻² et le baryum Ba⁺² cet outil comprend neuf métaux dissemblables tels que le cuivre, le zinc et le nickel, etc....qui peuvent former un catalyseur spécial. Lorsque les fluides traversent des unités CPRS, les métaux permettent un changement du potentiel électrostatique des fluides et produisent un effet de polarisation sur le liquide moléculaire et réduisent la liaison entre les ions négatif et positif et également entre les particules de suspension [58].



Figure II.4: Outil ENMAX [58].

➤ **Interprétation**

Après la comparaison entre les résultats d'analyses des dépôts récupérées du puits MD 525 au Niveau l'outil ENMAX ils ont observés [58] :

- ✓ Une grande quantité des dépôts du BaSO₄ en amont de l'ENMAX.
- ✓ Une petite quantité des dépôts du BaSO₄ en aval de l'ENMAX.

II.4 Comparaison entre l'utilisation de l'outil ENMAX et les inhibiteurs

Après l'étude du puits OL6 et MD 525 on fait une comparaison entre les deux méthodes utilisées pour traiter le problème des dépôts de sulfates de baryum.

Tableau II.1: Comparaison entre l'outil ENMAX et les inhibiteurs.

	ENMAX CPRS	l'inhibiteur
Efficacité	80%	62,71%

D'après le tableau on peut conclure les points suivants :

- ✓ ENMAX est plus efficace que les inhibiteurs.
- ✓ L'outil ENMAX utilisé pour éviter la création des dépôts et pour éliminer les dépôts déjà existants par contre les inhibiteurs utilisés juste pour éviter la création des dépôts.
- ✓ ENMAX peut fonctionner dans toutes les conditions (températures, pression...) mais les Inhibiteurs puisqu'ils sont des matières chimiques disposent des conditions limites.



Conclusion générale et Perspectives

Conclusion générale et Perspectives

Parmi les problèmes majeurs rencontrés au niveau des champs pétroliers dans le monde, et en particulier dans le champ de Hassi Messaoud, on trouve les dépôts de Sulfates de baryum. Ces dépôts minéraux résultant de l'incompatibilité entre l'eau d'injection (albien) riche en sulfates SO_4^{2-} et l'eau de formation (cambrien) riche en baryum Ba^{+2} .

Pour résoudre ce problème de déposition, notre proposition a été basée sur le traitement de l'eau d'injection par adsorption des ions de sulfates sur les nanotubes de carbone, cette technique de traitement de l'eau injectée dans les puits producteurs du pétrole n'a été jamais rapportée dans la littérature. Pour cela plusieurs expériences dans des conditions bien déterminées ont été réalisées au niveau de laboratoire de département de production faculté des hydrocarbures et des énergies renouvelables et de la science de la terre et de l'univers, Les résultats obtenus sont intéressants.

Après l'optimisation de l'adsorption des ions de sulfates de baryum par le logiciel MODDE 13 en utilisant la méthodologie de la surface de réponse (RSM), le taux d'adsorption obtenu est maximal pour l'élimination de SO_4^{2-} est de 97,5 % sous des conditions optimales tels que : la température (58°C), pH acide (3), la quantité des NTC de (0,15g) pendant un temps de 141min.

Afin d'améliorer la perméabilité et le taux de récupération en comparant les résultats dans le cas d'utilisation de l'eau d'injection non traitée riche en sulfates et l'eau d'injection traitée par les nanotubes de carbone par interpolation entre les conditions de laboratoire et celle de gisement. Les résultats nous ont montré que les NTC sont efficaces pour l'élimination des ions de sulfates contenant dans l'eau d'injection, afin d'éviter la croissance des dépôts de BaSO_4 qui résulte par l'incompatibilité des eaux albien et cambrien. Après l'injection de l'eau désulfatée, on a pu observer l'amélioration de l'indice de productivité.

Tout en étudiant l'influence de la température, on a conclu que l'augmentation de température influence positivement sur la solubilité des dépôts de sulfates de baryum ce qui permet l'augmentation de la perméabilité et le taux de récupération de l'huile.

Conclusion générale et Perspectives

Le traitement de l'eau d'injection par adsorption des ions de sulfates sur les nanotubes de carbone a démontré lors d'essais en laboratoire des capacités plus intéressantes que les technologies utilisées à l'heure actuelle au niveau de champs pétroliers (utilisation AD32 et ENMAX) pour inhiber la croissance des dépôts de BaSO₄. La comparaison de celle-ci avec les technologies actuelle permet d'établir des avantages en faveur d'une efficacité d'adsorption très élevée avec un taux de récupération d'huile amélioré.

Ces résultats obtenus ouvrent un certain nombre de perspectives du travail, quatre axes principaux se dessinent :

Tout d'abord, Les résultats obtenus sont intéressants et nécessitent une étude approfondie de l'influence des conditions thermodynamiques (T, P...) sur la récupération de l'huile, complétée par une étude cinétique afin d'avoir un mécanisme détaillé de croissance des BaSO₄ lors d'injection de l'eau traitée par les nanotubes de carbone.

Deuxièmement, le phénomène d'adsorption par les nanotubes de carbone sous forme de suspension nécessitent des filtres dans les installations pour éviter le passage des particules de NTC vers le réservoir, le remplacement d'utilisation des adsorbants par une membrane plus performant qui composé par un composite des NTC est nécessaire.

Pour confirmer la rentabilité de projet de traitement de l'eau d'injection par les nanomatériaux carbonés, il doit d'étudier de point de vue économique l'investissement dans les futurs travaux.

Enfin, des études approfondies seront nécessaires dans les années futures afin de réduire l'incertitude concernant les risques et les impacts de l'utilisation de nanotubes de carbone pour le traitement de l'eau d'injection dans les champs pétroliers. Les nanotubes de carbone peuvent poser des problèmes lors de la manipulation et de l'utilisation. En des termes simples, leur très petite taille les rend facilement transportables dans l'air et difficiles à contenir. Eu égard aux risques à ce jour inconnus qu'ils pourraient représenter pour la santé et l'environnement, ils doivent être extraits de l'eau avant d'injection afin d'éviter la contamination de l'environnement et en particulier l'aquifère.

References bibliographiques

- [1] B.O. el Isslem, B.Sara, T.amma Sabrina , Optimisation de dessalage et inhibition des dépôts de sulfates de baryum dans le champ HGA, MEMOIRE de Master, 29/05/2017.
- [2] A.B.B. Merdhah , A.A.M. Yassin, Strontium Sulphate Scale Formation in Oil Reservoir during Water Injection at High-Salinity Formation Water. Asian Journal of Applied Sciences, 2: 300-317, 2009.
- [3] C Roque, Prévention et inhibition des dépôts de sulfate dans les installations pétrolières, Une application sur un champ saharien, de l'Institut Français du Pétrole, La Houille Blanche, 1996
- [4] S. B. M. Sukri, physical properties, characterization and interaction mechanism study between barium sulphate and diethylenetriaminepentaacetic acid pentapotassium salt, degree of Bachelor of Chemical Engineering (Gas Technology), universiti malaysia Pahang, January 2015.
- [5] A. V. Shende, dissolution of barite scale using chelating agents, master of science, Texas A&M University, May 2012.
- [6] R.A Saza, N.I Awang Kechik , E Yahya and M.S Mat-Shayuti , Study of Barium Sulfate Scale Dissolution into Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), , Universiti Teknologi MARA (UiTM), 40450, Shah Alam, Selangor, Malaysia , Materials Science and Engineering 778 2020 .
- [7] T Almubarak . JH Ng .H Nasr-El-Din , H.'A Review of the Corrosivity and Degradability of Aminopolycarboxylic Acids', Proceedings of Offshore Technology Conference, Houston, Texas, USA, 1-4 May 2017.
- [8] O.Bukuaghangin , The kinetics of barium sulphate scale formation and inhibition in the bulk solution and on surfaces, degree of Doctor of Philosophy, The University of Leeds School of Mechanical Engineering Leeds, UK, September, 2017.
- [9] <https://www.chemicalbook.com/> Barium sulfate Chemical Properties, Uses, and Production.
- [10] Mavredaki, E., Neville, A., & Sorbie, K. SInitial Stages of Barium Sulfate Formation at Surfaces in the Presence of Inhibitors. Crystal Growth & Design, 11(11), 4751–4758. . (2011).
- [11] A.B.B. Merdhah , A.A.M. Yassin, Barium Sulfate Scale Formation in Oil Reservoir during Water Injection at High-Barium Formation Water. Journal of Applied Sciences, 7: 2393-2403, 2007.

Références Bibliographiques

- [12] Moghadasi, J., Jamialahmadi, M., Muller-Steinhagen, H., Sharif, A., Ghalambor, A., Izadpanah, R.M., Motaie, E. Scale Formation in Iranian Oil Reservoir and Production Equipment during Water Injection. The 5th International Oilfield Scale Symposium and Exhibition. Aberdeen, UK, SPE 80406, pp. 1–14., 2003a.
- [13] Vincent PACARY, Etude des procédés de décontamination des effluents liquides radioactifs par coprécipitation : De la modélisation à la conception de nouveaux procédés, Docteur de l'INPL, 04 novembre 2008.
- [14] Site web: https://www.periodni.com/fr/constantes_du_produit_de_solubilit.html
- [15] Site web: <https://facscm.univ-annaba.dz/wp-content/uploads/2020/05/01-%C3%A9quilibre-de-solubilit%C3%A9>.
- [16] A.B.B. Merdhah, A.A.M. Yassin, Laboratory Study on Precipitation of Barium Sulphate in Malaysia Sandstone Cores, University Technology Malaysia. 81310, 2, 1-11, 2009.
- [17] Charlot, Gaston, Les méthodes de la chimie analytique, analyse quantitative minérale.
- [18] Larbaoui-Djallal Karima, Étude de l'efficacité des inhibiteurs de dépôts de Sulfate de Baryum par les méthodes électrochimiques et gravimétrique, Thèse de doctorat, 2017.
- [19] Mullin, J.W., Crystallisation, 4th Edition. Organic Process Research & Development, 6(2): p. 201-202, 2001.
- [20] 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.
- [21] Jordan, M. M., Graff, C. J., & Cooper, K. N ,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, SPE 58725 , SPE International Symposium on Formation Damage Control, Lafayette, Louisiana, 23- 24 February 2000.
- [22] Boak L.S Factors that impact scale inhibitor mechanisms, Institute of Petroleum Engineering, Heriot-Watt University, October 2012 .
- [23] A.B. Yassin A.M., Formation Damage Due To Scale Formation In Porous Media Resulting Water Injection, Emirates Journal for Engineering Research, 13 (3), 69-79 (2008).
- [24] A.B.B. Merdhah , A.A.M. Yassin, Strontium Sulphate Scale Formation in Oil Reservoir during Water Injection at High-Salinity Formation Water. Asian Journal of Applied Sciences, 2: 300-317, 2009.
- [25] Templeton,C.C.,Solubility of barium sulfate in sodium chloride solution from 25°-

Références Bibliographiques

95°C. J. Chem. Eng. Data, vol 5, p 514-516, 1960.

[26] YM Al Rawahi, F Shaik, LN Rao, Studies on Scale Deposition in Oil Industries & Their Control, Caledonian College of Engineering, Sultanate of Oman, International Journal for Innovative Research in Science & Technology, ISSN 2349-6010, May 2017.

[27] Jacques, D. F. & Bourland, B. I.. A study of solubility of strontium sulfate. Society of Petroleum Engineers Journal, 23, 292-300, 1983.

[28] M khalida,, contribution à l'étude de l'incompatibilité entre un inhibiteur de corrosion et un inhibiteur de dépôt, Mémoire de Magister, Boumerdes, 2014.

[29] Zhang, P., Kan, A. T., & Tomson, M. B, Oil Field Mineral Scale Control. Mineral Scales and Deposits, 603–617, 2015.

[30] HALLIBURTON BEST PRACTICES “Scale Prevention.

[31] Kelland, M. A. Production chemicals for the oil and gas industry. Boca Raton: CRC Press. 2009.

[32] Vazquez, O, Herrero, P, Mackay, EJ & Jordan, M 2016, 'Non-aqueous vs aqueous overflush scale inhibitor squeeze treatment in an oilfield offshore Norway', Journal of Petroleum Science and Engineering, vol. 138, 2016 .

[33] Céline Rondon. Etude des mécanismes de libération d'actif nano dispersé - Application au traitement de puits. Matériaux. Université Bordeaux 1, Français. 2010.

[34] Amjad, Z., Scale Inhibition in Desalination Applications: An Overview, IN NACE The International Annual Conference and Exposition, Paper 230, Ohio, USA, 1996.

[35] Kumar, S., Naiya, T. K., & Kumar, T. Developments in oilfield scale handling towards green technology-A review. Journal of Petroleum Science and Engineering, 169, 428–444. 2018.

[36] site web consulter le : <https://www.suezwaterhandbook.fr/procedes-et-technologies/traitement-et-conditionnement-des-eaux-industrielles/production-d-eaux-d-injection-en-recuperation-assistee-du-petrole>.

[37] Gillow, J., M. Hay and J. Horst. In Situ Sulfate Mine Water Treatment – Practical Engineering in the Field, 2014.

[38] Marion Alliet, David Rouzineau, Nano filtration Osmose Inverse, Maj Janvier 2016.

[39] Alzahrani, Salem; Mohammad, Abdul Wahab "Challenges and trends in membrane technology implementation for produced water treatment: A review". Journal of Water Process Engineering. 4: 107–133. 2014-12-01.

[40] Amjad, Z. (Ed.). Mineral Scale Formation and Inhibition. (1995).

[41] Wang Y, Li A, Yang H. Effects of substitution degree and molecular weight of

Références Bibliographiques

carboxymethyl starch on its scale inhibition. *Desalination*;408:60–9. 2017 .

[42] Zhang B, Zhang L, Li F, Hu W, Hannam PM. Testing the formation of Ca–phosphonate precipitates and evaluating the anionic polymers as Ca–phosphonate precipitates and CaCO₃ scale inhibitor in simulated cooling water. 2010.

[43] Mpelwa, M., & Tang, S.-F. State of the art of synthetic threshold scale inhibitors for mineral scaling in the petroleum industry: a review. *Petroleum* (2019) .

[44] Ali, A. M., & Messaoud, H. Barium Sulphate Deposits. *Energy Procedia*, 157. 2019.

[45] Crabtree, M. et al. Fighting Scale—Removal and Prevention. *Oilfield Review* 11 (3): 30. 1999.

[46] Welltec, Milling Solutions, 2012, Welltec: <http://www.welltec.com/Milling-Solutions.aspx?ID=37>.

[47] Margrethe Tunesvik , The scale problem, scale control and evaluation of wireline milling for scale Removal, of degree MASTER, Faculty of Science and Technology, spring semester, 2013.

[48] Schlumberger, "Blaster Services" présentation .

[49] BOUTERCHA Hanane, LAHBIL Nassira «Les problèmes de récupération secondaire de pétrole en Algérieétude de cas du champ HMD» mémoire 2ememaster production, Université de Ouargla, 2016.

[50] Jones F. Oliveira A., Rohl A.L., Parkinson G.M., Ogden M.I. and Reyhani M.M., Investigation into the effect of phosphonate inhibitors on barium sulfate precipitation *J. Cryst Growth*, 237-239:424-429 ,2002.

[51] Christian Roque, Prévention et inhibition des dépôts de sulfates dans les installations Pétrolières, Institut français du pétrole, publication 1996.

[52] Jones F Stanley A., Oliveira A., Rohl A.L., Reyhani M.M., Parkinson G.M. and Ogden M.I., The role of phosphonate speciation on the inhibition of barium sulfate precipitation, *J. Cryst. Growth*, 249; 584- 593. 2003.

[53] Kucher M Babic D., Kind M., Precipitation of barium sulfate: Experimental investigation about the influence of supersaturation and free lattice ion ratio on particle formation, *Chemical Engineering and Processing* 45 ,900–907. (2006).

[54] Wong, D.C.Y. Baryum sulphate precipitation in semi-batch reactors.Ph.D. Thesis, University of Birmingham, UK. 2001.

[55] Yu T. Yang X, Yuan J., Guo L, Wu X, and Wang H., Preparation and Performance Evaluation of a Highly Effective Barium Sulfate Descaling System Based on Ammonium Carboxy Chelating Agent DTPA, *Russian Journal of Applied Chemistry*, Vol. 89, No. 7,

Références Bibliographiques

pp. 1145–1157, 2016.

[56] A. Abdelhamid, A. Ibrahim, H. Mohammed, Analyse ET traitement des dépôts de sulfate de Baryum($BaSO_4$) dans le champ de HMD (puits ONIZ432, MD660 et OL6), MEMOIRE de Master, 2018.

[57] B. D. Rima, B. Khadidja, Influence de l'inhibiteur anti dépôts (AD32) Sur la croissance de dépôts de sulfates de baryum, MEMOIRE de Master, 2019.

[58] TOUMI IBRAHIM, Contribution à l'analyse et traitement des dépôts de sulfates de baryum dans les puits MD 480 et MD 525 au niveau de champ HMD, MEMOIRE de Master, 2020.

[59] Laboratoire de production des hydrocarbures -université Kasdi Merbah Ouargla.

[60] Bounour-Bouzamouche, Wafa, Matériauxhybrides nanotubes de carbone /ferromagnétiques: élaboration et propriétés magnétiques statiques, Thèse de doctorat, Université Sorbonne Paris Cité, Université Badji Mokhtar (Algérie), 2016.

[61] Haddad, Raoudha. Fonctionnalisation de Nanotubes de Carbone pour le Développement de Bio-architectures Affines: Application aux Biocapteurs. 2010. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Grenoble-INPG.

[62] Liu, Xitong, Wang, Mengshu, Zhang, Shujuan, et al. Application potential of carbon nanotubes in water treatment: a review. Journal of Environmental Sciences, vol. 25, no 7, p. 1263-1280, 2013.

[63] Fabrication and water treatment application of carbon nanotubes (cnts)-based composite membranes: a review.

[64] <https://ipr.univ-rennes1.fr/actualites/des-nanotubes-de-carbone-pour-dessaler-leau-de-mer.>

[65] Design MODDE 13 Pro, Sartorius Stedim Data Analytics Version 13, 2021

[66] BOUZIANE, Nouzha , Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre,2007.

[67] Epelle, E. I., & Gerogiorgis, D. I, A Multiperiod Optimisation Approach to Enhance Oil Field Productivity during Secondary Petroleum Production, 29th European Symposium on Computer Aided Process Engineering, 1651–1656,2019.

Annexe

L'analyse de variance (Anova) partitionne la variation totale d'un SS de réponse sélectionné (Somme des carrés corrigée pour la moyenne) dans une partie en raison du modèle de Régression et une partie à cause des résidus

$$SS = SS_{\text{regr}} + SS_{\text{resid}}$$

S'il ya des observations (expériences) reproduit, la somme des carrés des résidus est en outre divisée en SS_{pe} d'erreur pure et Manque d'ajustement SS_{lof}.

$$SS_{\text{resid}} = SS_{\text{pe}} + SS_{\text{lof}}$$

$$DF_{\text{resid}} = (n - p)$$

$$SS_{\text{pe}} = \sum (e_{ki} - e_k)^2$$

$$DF_{\text{pe}} = \sum (n_k - 1)^2$$

$$DF_{\text{lof}} = n - p - \sum (n_k - 1)^2$$

Où

n = nombre de pistes expérimentales (en excluant les valeurs manquantes)

n_k = nombre de répétitions dans l'ensemble k_e

p = nombre de termes dans le modèle, y compris la constante

e_{ki} = moyenne des résidus de n_k dans l'ensemble de répétitions k_e

j = j^{ème} résiduelle dans l'ensemble de répétitions k_e

Un test d'adéquation est effectué en comparant la MS (moyenne carré) de manque d'ajustement à la MS de l'erreur pure :

$$Q^2 = (SS - \text{PRESS})/SS$$

$$R^2 = (SS - SS_{\text{resid}})/SS$$

$$R^2_{\text{adj}} = (MS - MS_{\text{resid}})/MS$$

où

PRESS : la prévision somme résiduelle des carrés.

SS = La somme des moyenne corrigée de y carré.

MS = SS/ (n- 1)

MS_{resid} = SS_{resid}/ (n - p)

MS : Moyenne des carrés (Mean square), ou la Variance

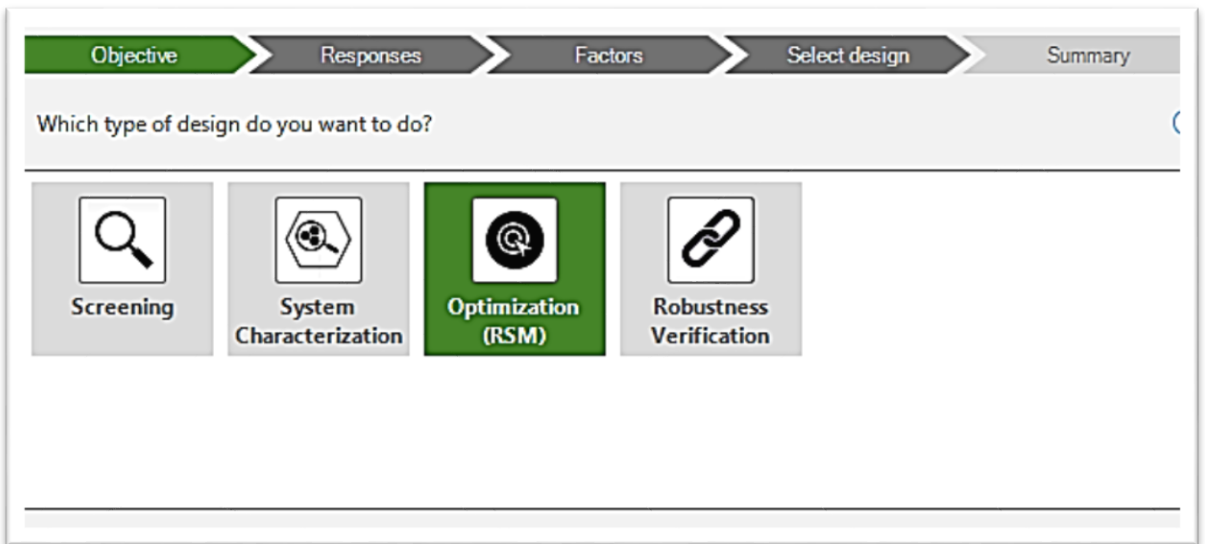
SS_{resid} : La somme des moyenne corrigée de y résiduel carré

MS_{resid} : Moyenne des carrés résiduelle, ou la Variance

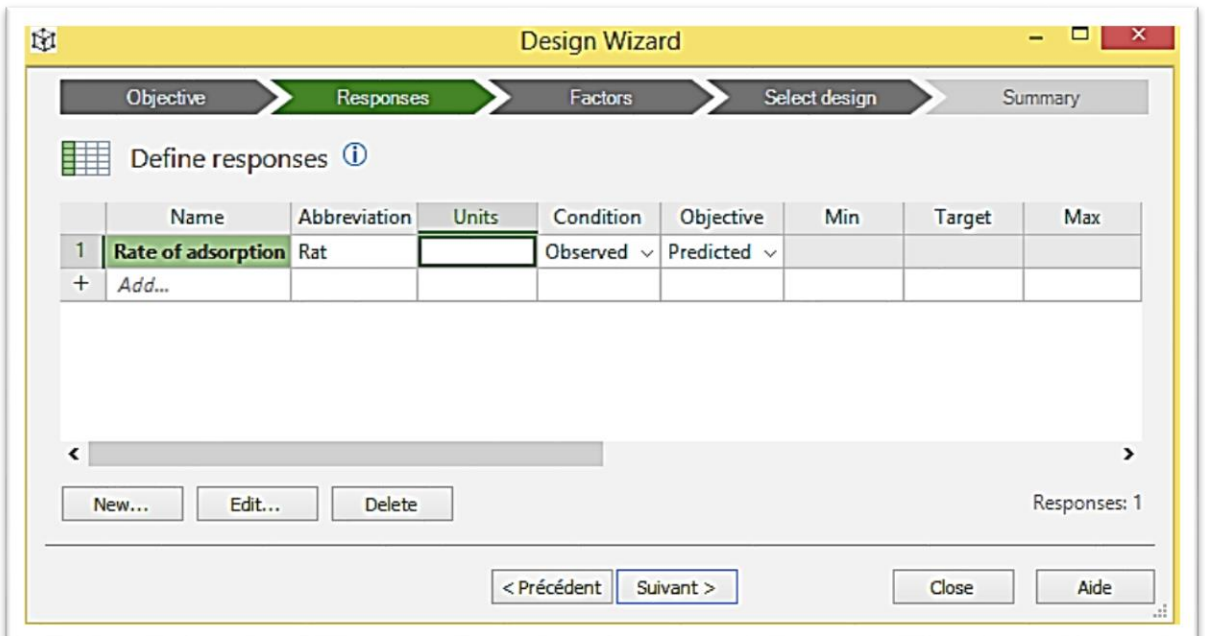
La variation de la réponse dans les mêmes conditions (erreur pur), souvent au niveau des points centraux, par rapport à la variation totale de la réaction est exprimée par La reproductibilité: $Reproducibility = 1 - (MS (Pure error) / MS (total SS corrected))$

➤ **Etapas d'optimisation avec MODDE 13 PRO**

1. Objectif



2. Définition de réponses



3. Définition de facteur

	Name	Abbreviation	Units	Type	Settings
1	Mass of NTC	MNTC	g	Quantitative ▾	0,05 to 0,15
2	Temperature	T	°C	Quantitative ▾	20 to 60
3	pH	pH		Quantitative ▾	3 to 11
4	Time	Tim	min	Quantitative ▾	60 to 180
+	Add...				

4. Select design

The screenshot shows the 'Design Wizard' window with the 'Select design' step active. The progress bar indicates the following steps: Objective, Responses, Factors, **Select design**, and Summary.

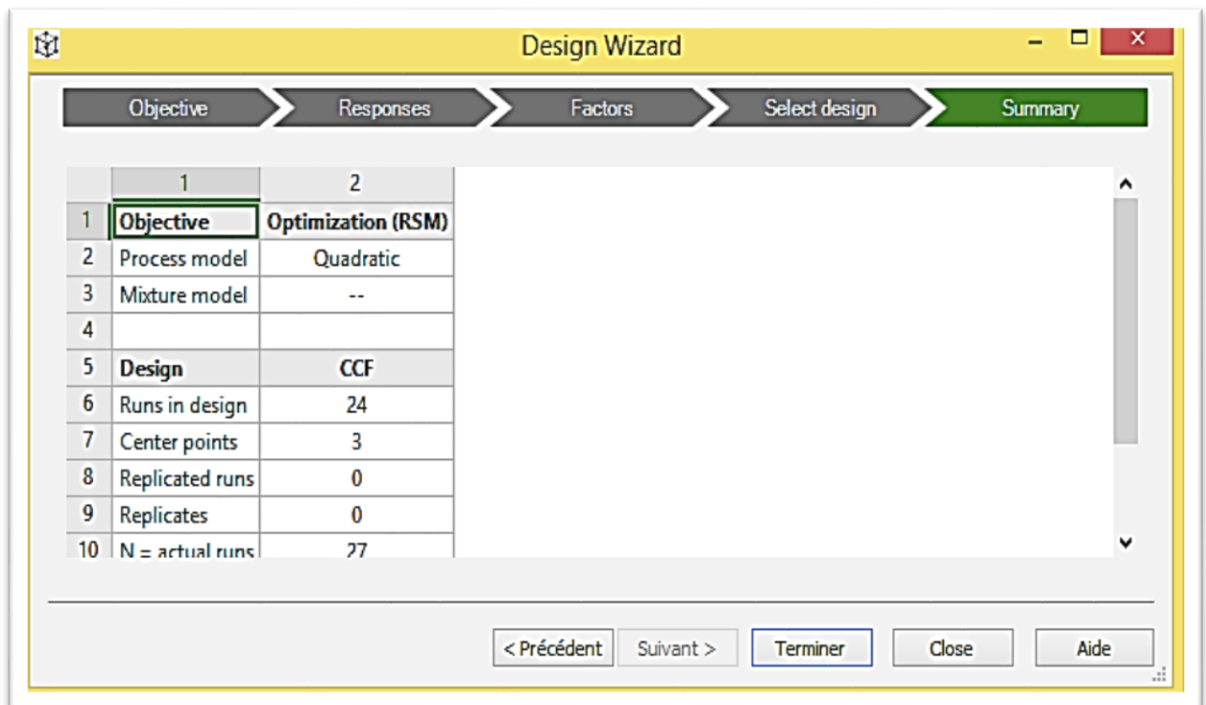
The main area is titled 'Select model and design' and contains a table of design options:

Design	Tota...	Desi...	DF	Model	Pow...	I-op...	Con...
Recommended designs							
CCO (star distance: 1,5...	27	24	10	Quadratic	96	13,15	5,65
Reduced CCF (star dist...	23	20	6	Quadratic	72	21,33	5,87
CCF (star distance: 1)	27	24	10	Quadratic	84	15,91	6,61
Alternative designs							
<p>Central Composite Face design composed of a full or fractional factorial design and star points placed on the faces of the sides.</p>							

On the right side, there are 'Requirements' and 'Design options' sections:

- Requirements:**
 - Max runs:
 - Min power:
 - Min DF:
 - Model: Quadratic
- Design options:**
 - Design runs:
 - Center points:
 - Replicated runs:
 - Repeated design:

At the bottom, there are navigation buttons: '< Précédent', 'Suivant >', 'Terminer', 'Close', and 'Aide'.



5. Fit model choisis : PLS

5.1 Analyze

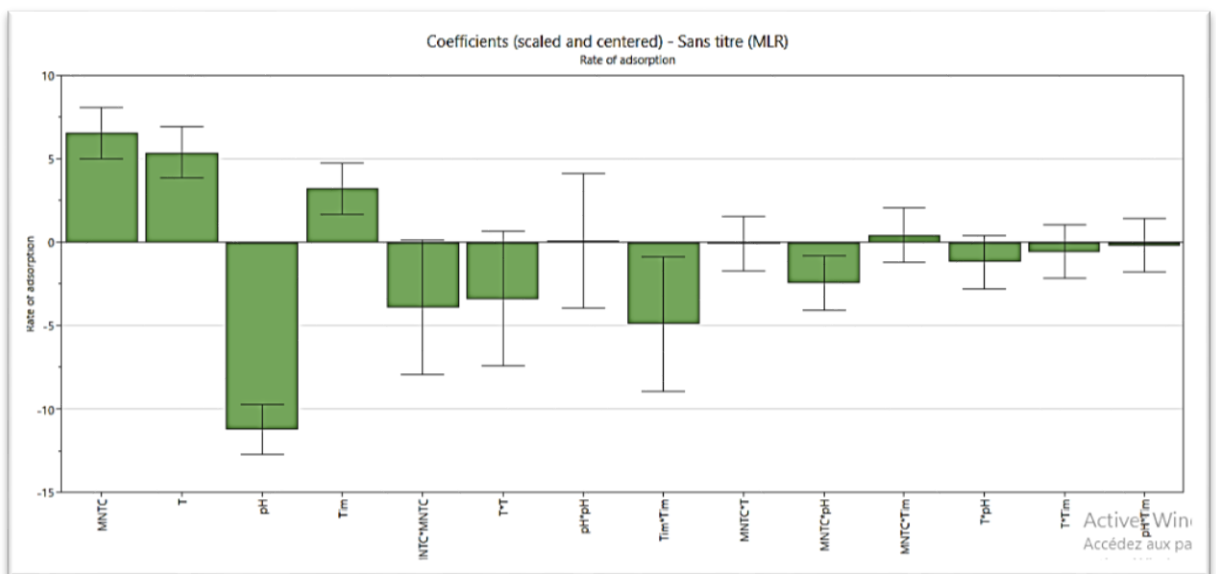
✓ ANOVA

	1	2	3	4	5	6	7
1	Rate of adsorption	DF	SS	MS (variance)	F	p	SD
2	Total	27	136545	5057,22			
3	Constant	1	131880	131880			
4							
5	Total corrected	26	4664,67	179,41			13,3944
6	Regression	14	4558,82	325,63	36,917	0,000	18,0452
7	Residual	12	105,847	8,82061			2,96995
8							
9	Lack of Fit	10	105,847	10,5847	--	--	3,25342
0	(Model error)						
1	Pure error	2	0	0			--
2	(Replicate error)						
3							
4		N = 27	Q2 =	0,900	Cond. no. =	6,612	
5		DF = 12	R2 =	0,977	RSD =	2,97	
6			R2 adj. =	0,951			
7							

✓ Coefficient list

	1	2	3	4	5
1	Rate of adsorption	Coeff. SC	Std. Err.	P	Conf. int(±)
2	Constant	77,9259	1,09447	3,91681e-17	2,38463
3	Mass of NTC	6,55555	0,700024	7,24357e-07	1,52521
4	Temperature	5,38889	0,700024	5,56175e-06	1,52521
5	pH	-11,2222	0,700024	1,81286e-09	1,52521
6	Time	3,22221	0,700024	0,000607765	1,52521
7	MNTC*MNTC	-3,88888	1,85209	0,057573	4,03534
8	T*T	-3,38889	1,85209	0,0922248	4,03534
9	pH*pH	0,111113	1,85209	0,953151	4,03534
10	Tim*Tim	-4,88889	1,85209	0,0215873	4,03534
11	MNTC*T	-0,0624981	0,742488	0,93431	1,61773
12	MNTC*pH	-2,4375	0,742488	0,00654512	1,61773
13	MNTC*Tim	0,437499	0,742488	0,566633	1,61773
14	T*pH	-1,1875	0,742488	0,135725	1,61773
15	T*Tim	-0,562496	0,742487	0,463318	1,61773
16	pH*Tim	-0,187494	0,742488	0,804911	1,61773
17					
18					
19	N = 27	Q2 = 0,900	Cond. no. = 6,612		
20	DF = 12	R2 = 0,977	RSD = 2,97		
21		R2 adj. = 0,951			
22			Confidence = 0,95		

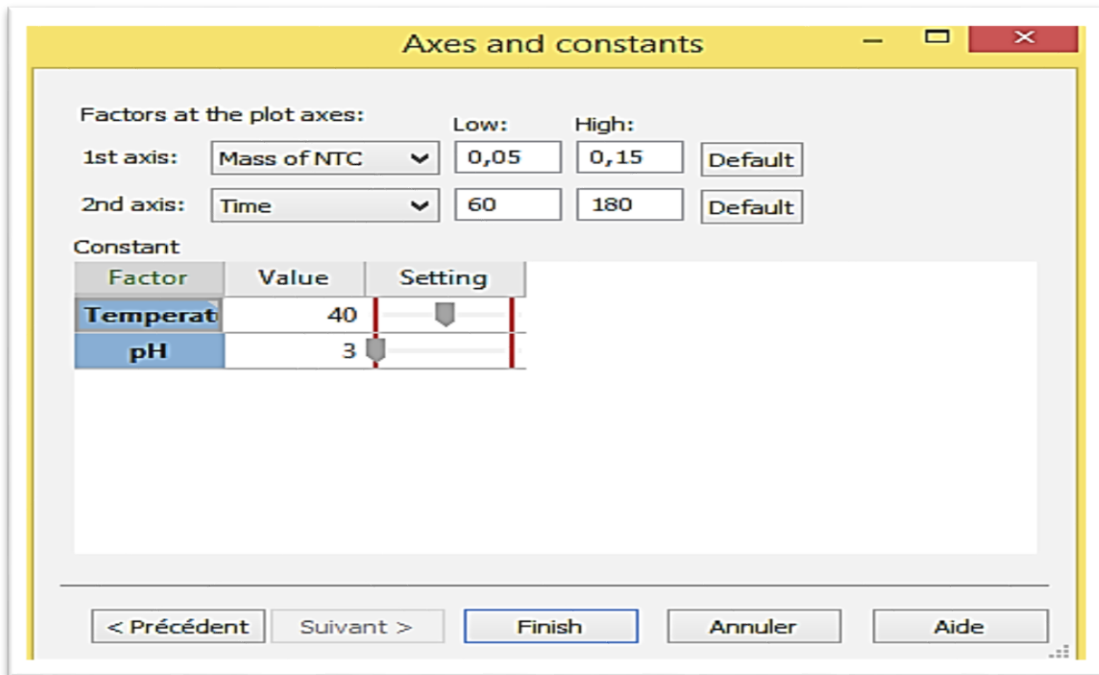
✓ Coefficient plot



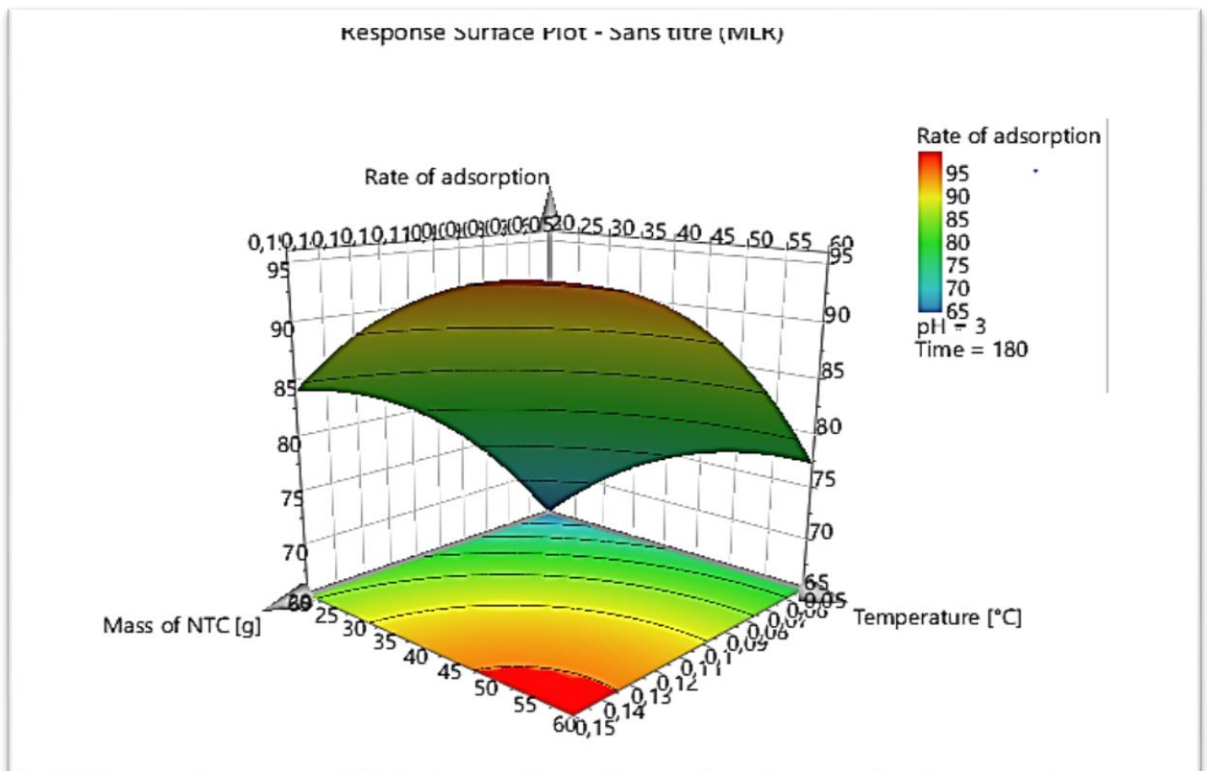
✓ Residuals

	1	2	3	4	5
1	Rate of adsorption	Observed	Predicted	Obs - Pred	Conf. int(±)
10	9	63	64,9954	-1,99536	5,25283
11	10	85	83,9815	1,01853	5,25283
12	11	79	77,1481	1,85185	5,25283
13	12	95	95,8842	-0,884247	5,25283
14	13	49	49,4259	-0,425922	5,25283
15	14	58	58,662	-0,662029	5,25283
16	15	56	56,8287	-0,828709	5,25283
17	16	64	65,8148	-1,81482	5,25283
18	17	68	67,4815	0,518524	4,6038
19	18	83	80,5926	2,40742	4,6038
20	19	71	69,1481	1,85186	4,6038
21	20	81	79,9259	1,07408	4,6038
22	21	87	89,2592	-2,25925	4,6038
23	22	72	66,8148	5,18519	4,6038
24	23	69	69,8148	-0,814812	4,6038
25	24	80	76,2593	3,74075	4,6038
26	25	75	77,9259	-2,92592	2,38463
27	26	75	77,9259	-2,92592	2,38463
28	27	75	77,9259	-2,92592	2,38463
29					
30	N = 27	Q2 = 0,900		Cond. no. = 6,612	
31	DF = 12	R2 = 0,977		RSD = 2,97	
32		R2 adj. = 0,951			
33				Confidence = 0,95	
34					

✓ Predict



▪ Contour et Surface de réponse



▪ Optimizer

Optimizer X | Residuals Normal Probability Plot | Observed vs. Predicted Plot | Residual List | ANOVA Table | Response Surface Plot | Coefficient List | Residual List | Res 1 ▾

Setpoint

Objective Setpoint (#13) Alternative setpoints

	Response	Objective	Value	Response range	log(D)	Prob. of failure	Cpk
1	Rate of adsorption	Maximize	98,0538		-10	0 %	4,39844

Selected setpoint: #13

Alternative setpoints:

	log(D)	Prob. of ...
1	-6,78	0 %
2	-4,18	0 %
3	-7,31	0 %
4	-5,26	0 %
5	-10	0 %
6	-6,67	0 %

Select best run ▾

Find robust setpoint

i The run with lowest log(D) is selected.

	Factor	Role	Value	Factor range	Factor contribution
1	Mass of NTC	Free	0,149996		7,6299
2	Temperature	Free	58,3993		1,97265
3	pH	Free	3,00015		87,5516
4	Time	Free	140,893		2,84583