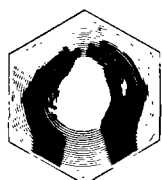




BRGM



A.F.M.E.

étude du comportement des inhibiteurs de corrosion en statique et en dynamique roche - réservoir du Dogger à Cachan (Val-de-Marne)

Berthille LE DINH BAO*

*D.E.A. National d'Hydrologie
Laboratoire de GÉOLOGIE APPLIQUÉE
de l'Université Pierre et Marie Curie

R 30683

IRG SGN 90

**BUREAU DE RECHERCHES GÉOLOGIQUES ET MINIÈRES
SERVICE GÉOLOGIQUE NATIONAL
Institut Mixte de Recherches Géothermiques
B.P. 6009 - 45060 ORLÉANS CEDEX 2 - France - Tél.: (33) 38.64.34.34**

REMERCIEMENTS

Je remercie MM. LEDOUX et IRIS pour m'avoir introduite dans l'univers de la Géothermie.

Je prie M. FOUILLAC de bien vouloir trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour l'accueil bienveillant qu'il m'a réservé dans son institut.

Je remercie respectueusement M. le Professeur de MARSILLY d'avoir bien voulu examiner mon travail et pour les améliorations dont il a été l'initiateur.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à M. HONEGGER pour l'intérêt constant qu'il a manifesté à l'égard de mes travaux et à Mme CRIAUD pour la liberté qu'elle m'a accordé tout au long de ce stage.

Je présente mes plus vifs remerciements à MM. FOUCHER et BRACH qui, par leurs fructueux conseils et leur aide constante ont su me faire profiter de leurs expériences.

Je n'oublierai pas de remercier Melle PAUWELS pour la patience qu'elle a eue à relire ce rapport ainsi qu'à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à sa rédaction.

RESUME

L'impact de différents inhibiteurs de corrosion a été étudié au laboratoire et en site de Cachan.

Des expériences de vieillissement de longue durée en laboratoire sur des produits inhibiteurs NORUST 486 et 720 ont mis en évidence une tendance au colmatage de la roche réservoir du NORUST 720 (adsorption sur les cuttings sans désorption).

Les essais de percolation sur carottes, menés en parallèle à la centrale de Cachan, ont confirmé les résultats observés en laboratoire. On constate, en effet, que la carotte comporte un gel noirâtre amorphe qui obstrue le réseau poreux.

Au cours de cette étude, les traces d'amines dans le fluide géothermal dont la salinité s'élève à 16,5 g/l, sont dosées selon une méthode basée sur l'extraction liquide-liquide. Afin de poursuivre des expériences prometteuses dans cette direction, nous avons été amenés à proposer une nouvelle méthode de mesure qui permettrait d'obtenir des résultats plus quantitatifs tout en supprimant la plupart des inconvénients de la méthode utilisée.

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION	1
I - ETUDE DES PROBLEMES DE CORROSION	2
I.1 - Définition	2
I.2 - Aspects de la corrosion	2
I.3 - Types de corrosion	4
II - PREVENTION ET TRAITEMENT DE LA CORROSION	10
II.1 - Prévention	10
II.2 - Emploi des additifs	10
II.3 - Produits inhibiteurs	11
II.4 - Modes de traitement	14
II.5 - Option injection dans la roche réservoir	15
III - ETUDE EXPERIMENTALE DU COMPORTEMENT DE CERTAINS INHIBITEURS DE CORROSION	16
III.1 - Protocole	16
III.2 - Méthode de dosage des amines	18
III.3 - Résultats et discussions	18
III.4 - Récapitulatif	26
III.5 - Conclusions	27
III.6 - Remarques concernant la méthode de dosage utilisée	28
III.7 - Proposition d'une nouvelle technique de dosage	29
IV - ETUDE SUR LE SITE DE CACHAN	32
IV.1 - Essais de percolation	32
IV.2 - Résultats et discussions	35
IV.3 - Conclusions	48

CONCLUSIONS GENERALES	50
ANNEXES I	51
ANNEXE II	61
ANNEXE III	63
ANNEXE IV	65
ANNEXE V	67
ANNEXE VI	70
BIBLIOGRAPHIE	72

INTRODUCTION

L'eau géothermale du Dogger, par certains de ses composants (CO_2 , chlorures, H_2S), présente un caractère de corrosivité non négligeable. Actuellement, sur plusieurs sites on traite les fluides (par injection en profondeur dans le puits de production) avec des inhibiteurs de corrosion. Le traitement du fluide par injection d'inhibiteurs de corrosion dans la formation, technique «squeeze», extrapolée de celle des pétroliers, constituerait une nouvelle méthode de lutte contre la corrosion d'un coût très avantageux.

Le présent travail a pour objectif d'étudier le comportement des inhibiteurs de corrosion dans la roche-réservoir. La simulation de cette interaction produits inhibiteurs - calcaire a été faite :

- au laboratoire, en statique, dans des conditions de température de production (70°C) durant 48 jours, du 6 mai 1988 au 23 juin 1988 ;
- sur site, à Cachan, en dynamique, par des essais de percolation sur carottes pendant 40 jours, du 2 juin 1988 au 12 juillet 1988.

Deux produits inhibiteurs de corrosion, le NORUST 486 et le NORUST 720, constitués essentiellement d'un mélange d'ammoniums quaternaires et de dérivés d'amines grasses, ont été testés au laboratoire ; par contre, les essais de percolation n'ont porté que sur le NORUST 720.

I - ÉTUDE DES PROBLÈMES DE CORROSION

I.1 - DÉFINITION

La corrosion peut être définie comme une attaque d'un métal par réaction chimique ou électrochimique.

Les problèmes de corrosion sont principalement dûs à la nature chimique de l'eau géothermale (cf. annexe I), non seulement celle-ci est chargée en chlorures mais également en gaz dissous tels le dioxyde de carbone et l'hydrogène sulfuré. Elle est donc très corrosive particulièrement pour les aciers au carbone, matériaux constitutifs des tubages ; l'utilisation de métaux nobles résistants à la corrosion n'est cependant pas économiquement envisageable.

La corrosion est de plusieurs types, présente différents niveaux de gravité et ses conséquences économiques sont extrêmement importantes : arrêt de production, pollution par les produits de corrosion...

I.2 - ASPECTS DE LA CORROSION

Les principales formes de corrosion sont (figure 1) (G. WRANGLÉN, 1985 ; R. CORSI, 1986) :

- **la corrosion généralisée** : l'ensemble de la surface du métal en contact avec l'électrolyte est affectée.
- **la corrosion par piqûres** : les attaques sont très ponctuelles dues à une dissymétrie entre les 2 parties anode et cathode : la partie anode est moins étendue à côté d'une large cathode.
- **la corrosion intergranulaire** : on observe une décohésion des grains de la structure métallique et la résistance mécanique du métal se trouve affaiblie.
- **la corrosion par exfoliation** : détachement par plaques du métal.
- **la corrosion sélective** : attaque préférentielle d'un des éléments constitutifs de l'alliage conduisant à une perte totale de la résistance mécanique sans perte apparente de la matière.

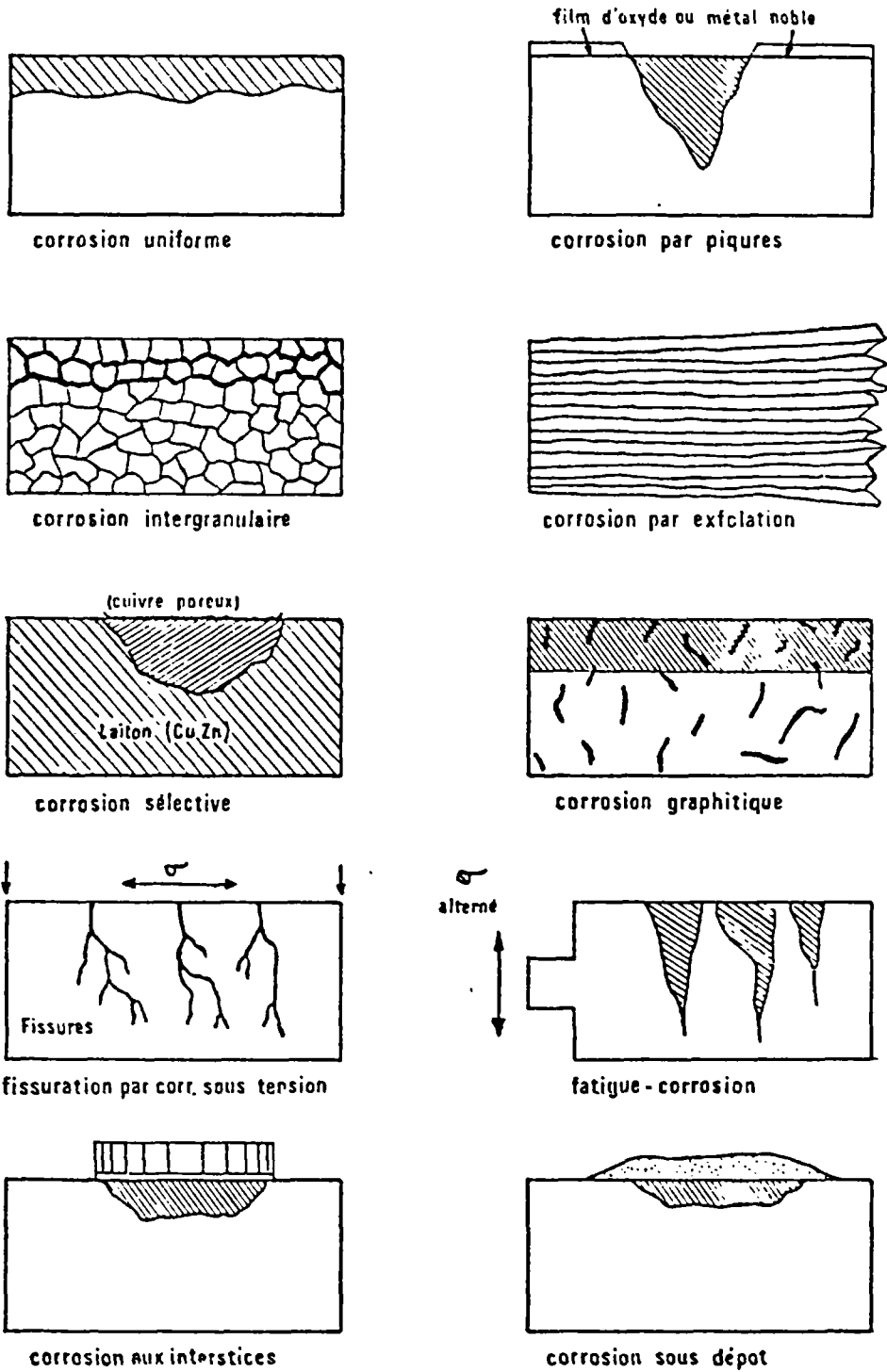


Figure 1 - Les principaux types de corrosion

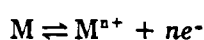
- **la corrosion fissurante sous tension** : due à des tensions mécaniques statiques à l'intérieur du métal et en même temps à une attaque du milieu.
- **la fatigue sous corrosion** : attaque du milieu combinée à des tensions mécaniques alternées.
- **la corrosion par crevasses** : exemple, corrosion sous dépôts, elle est provoquée par des attaques localisées par suite d'un confinement du milieu qui rend le métal anodique à son niveau.
- **la corrosion par claquage ("blistering")** : elle se traduit par la formation de poches d'hydrogène dans certains aciers par suite de la recombinaison de ce gaz au cœur du métal plutôt qu'en surface.
- **la corrosion galvanique** : elle est provoquée par couplage électrique du métal attaqué avec un métal plus noble, dans un électrolyte.
- **la corrosion-érosion ("impingement attack")** : elle est due à l'effet combiné de l'érosion du milieu et d'une attaque chimique.

1.3 - TYPES DE CORROSION

1.3.1 - Corrosion électrochimique

Dans les conditions qui règnent à l'intérieur des équipements, la corrosion ne peut procéder que par un processus électrochimique, elle a pour origine des réactions d'oxydo-réduction : le métal s'oxyde en réduisant le milieu corrosif.

Oxydation du métal de valence n :



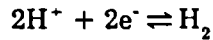
Réduction d'un oxydant de valence m à la surface du métal :



La réaction d'oxydation conduit à la désagrégation de la surface métallique, c'est-à-dire à la corrosion. Dans le cas où ses électrons peuvent être consommés en d'autres endroits de la surface du métal, cette réaction peut se poursuivre dans le temps. On a alors formation de piles entre des zones anodiques (lieu de réaction d'oxydation du métal) et des zones

cathodiques où une ou plusieurs réactions de réduction du milieu se produisent. Deux cas se présentent (figure 2) :

- en absence d'oxygène dissous, la seule réduction possible est celle des protons avec dégagement d'hydrogène :



- en présence d'oxygène, il y a alcalinisation du milieu :

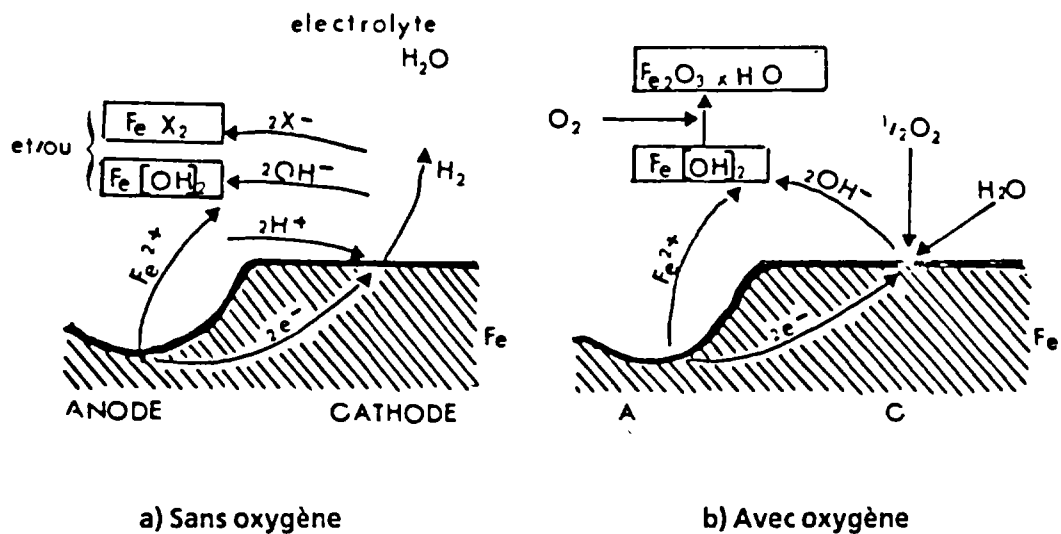
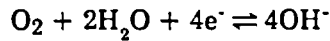


Figure 2 - Mécanismes de la corrosion humide du fer

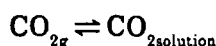
Quand une pile de corrosion débite, c'est-à-dire que le métal se dissout par endroit alors que certaines espèces chimiques contenues dans l'électrolyte (appelées agents corrosifs) se réduisent ailleurs, le courant électrique circule par transfert d'électrons à l'intérieur du métal de l'anode vers la cathode (conduction électronique) et par transfert d'ions à l'intérieur de l'électrolyte (conduction ionique) : les cations allant vers la cathode et les anions vers l'anode.

En général, on appelle "produits de corrosion" des composés à l'état solide. Ils résultent de précipitations à partir des espèces chimiques contenues dans l'électrolyte et de celles obtenues par les réactions électrochimiques. En l'absence d'oxygène, il s'agira du sel métallique formé avec l'anion correspondant à l'acide (carbonate, sulfure...) ; en présence d'oxygène, ce sera un ensemble d'oxydes plus ou moins hydratés qui, dans le cas de l'acier, constituent la rouille.

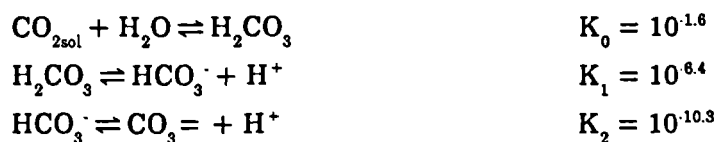
1.3.2 - Corrosion due aux gaz dissous

Le fluide géothermal contient des gaz dissous aux conditions de pression du réservoir. En cours d'exploitation, la pression diminue en dessous de la pression du point de bulle et on observe une séparation de phase. On exprime la quantité de gaz par le rapport volumique gaz/liquide à la pression atmosphérique. La nature des gaz varie d'un point à l'autre et comme espèces réactives ou actives sur le pH, on peut citer du CO₂ et du H₂S.

a) Corrosion par CO₂



La présence de CO₂ dissous dans de l'eau conduit à la formation de l'acide carbonique qui, à son tour, se dissocie en libérant des ions H⁺ :



Il en résulte une diminution du pH de l'eau au contact du métal provoquant une corrosion chimique. Le produit de corrosion qui se forme généralement est le bicarbonate de fer : Fe(HCO₃)₂ qui est très soluble, ce qui conduit à une dissolution sans formation de sels précipités, donc à une attaque linéaire en fonction du temps. Du carbonate de fer, beaucoup moins soluble, peut également se former et ce, d'autant plus que le pH est élevé, c'est-à-dire que la pression partielle de CO₂ est faible. Ce sel serait responsable de la corrosion par piqûres très localisées à côté d'une surface recouverte d'une couche protectrice de carbonate de fer. Les piqûres se produisent souvent dans des zones de forte turbulence.

b) Corrosion par H₂S et dépôts

Ce gaz est très soluble dans l'eau où il se comporte comme un diacide faible.

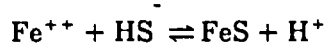
Son existence dans le fluide géothermal de l'aquifère du Dogger résulte de l'action, au cours des périodes géologiques, des bactéries anaérobies sulfato-réductrices.

La présence de H₂S, même à l'état de traces, provoque la fragilisation par l'hydrogène qui s'exprime par de la fragilisation par corrosion sous tension. H₂S, ou plutôt HS⁻, est un inhibiteur de recombinaison des atomes d'hydrogène produits par réduction des protons à la

surface de l'acier ; ces atomes s'introduisent donc à l'intérieur du métal et s'y recombinent créant ainsi deux types de détérioration :

- des cloques sous la surface de l'acier ("hydrogen blistering") ;
- des fissures quand l'acier est plus dur et qu'il est mis par endroits sous contrainte de tension ("hydrogen embrittlement").

Par ailleurs, du sulfure de fer est formé en cours d'exploitation (O. GOYENECHÉ, G. OUZOUNIAN, 1986) et les dépôts qui en résultent constituent une autre source d'incidents de fonctionnement. Ils sont liés à la corrosion de l'acier au carbone des tubages ; la précipitation des particules s'écrit suivant la réaction :



L'ion ferreux est la forme dominante du fer dans les eaux du Dogger et l'ion HS⁻ représente l'essentiel des sulfures dissous sous forme ionique aux pH rencontrés (de l'ordre de 6,4 pour le fluide de Cachan).

Des dépôts de sulfures de fer sont détectés (J. ROJAS, 1984 ; O. GOYENECHÉ et G. OUZOUNIAN, 1986) :

- dans le puits de production, au niveau des tubages, qui engendrent des pertes de charge en conséquence ;
- dans les échangeurs ;
- dans le puits de réinjection ;
- au niveau des crépines et à l'intérieur des pompes et équipements exhaures.

Au fur et à mesure que ces dépôts se forment, ils pénalisent l'exploitation essentiellement par réduction du débit (A. MENJOZ et J.L. HONEGGER, 1986) et présentent des risques de pollution et de colmatage (J.L. HONEGGER et al., 1986).

c) Corrosion bactérienne

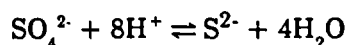
La corrosion bactérienne est due principalement à la présence dans les eaux géothermales des bactéries sulfato-réductrices (J. CHANTEREAU, 1980 ; F. COLIN et M.J. JOURDAIN, 1986). Celles-ci, en liaison avec des substances organiques bien précises,

peuvent augmenter localement la vitesse de corrosion de l'acier en provoquant une dépolarisation accrue des sites cathodiques.

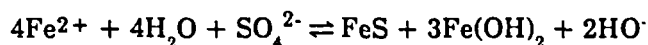
Les conditions physico-chimiques nécessaires au développement de ces bactéries sont :

- présence d'ions sulfates,
- présence de matières organiques,
- teneur en O₂ dissous négligeable (malgré leur survie en présence de ce gaz),
- pH voisin de la neutralité (entre 5,5 et 9,5).

En présence d'hydrogène fourni par des matières organiques (alcools, protéines, hydrocarbures...), ces bactéries vont réduire les sulfates (J. CHANTEREAU, 1980) des eaux géothermales selon la réaction suivante qui est catalysée par une déshydrogénase :



L'hydrogène peut être également produit par la corrosion de l'acier ; dans ce cas, la réaction globale sera :



et l'on peut schématiser le mécanisme de ce type de corrosion par la figure 3 suivante :

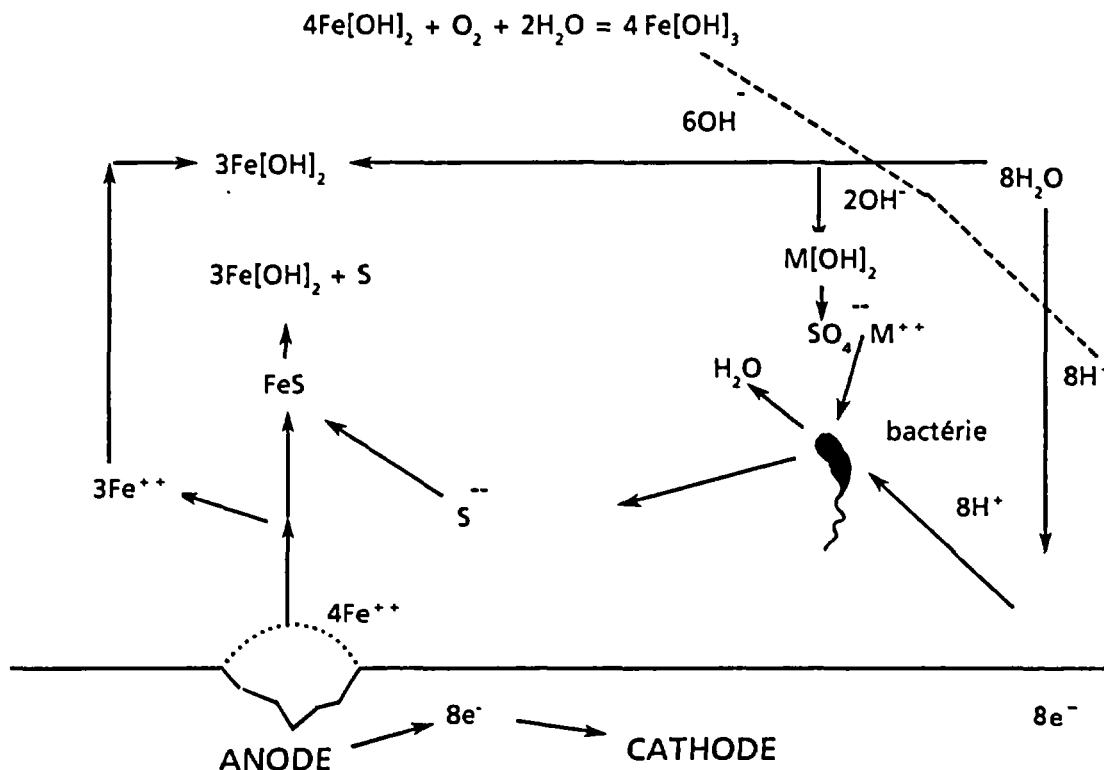


Figure 3 - Principe de réduction bactérienne des sulfates qui ne fait intervenir que le métal et les sels minéraux

On voit donc que l'effet prédominant de l'activité des bactéries sulfato-réductrices est la production de sulfures qui augmente considérablement la vitesse de corrosion et les risques de fragilisation de l'acier.

II - PRÉVENTION ET TRAITEMENT DE LA CORROSION

II.1 - PRÉVENTION

Le remplacement de l'installation, afin de sauvegarder les puits géothermiques, n'est pas une solution économiquement envisageable.

On choisira l'optimisation des équipements plutôt que leur remplacement. A caractère préventif, il est recommandé (C. FOUILLAC et C. ROQUE, 1987) :

- pour les équipements du sous-sol :

- de poursuivre de quelques dizaines de mètres, en fonction du type de géologie, les forages de réinjection afin de fabriquer un piège à sédiments sous les niveaux injecteurs,
- d'installer dans le forage de production, un dispositif qui permet l'injection de produits préventifs ou curatifs. Il est préférable que l'injection puisse se propager jusqu'à la base du forage.

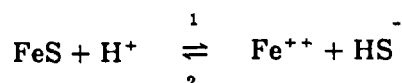
- pour les équipements de surface :

- d'employer, de préférence, des matériaux non métalliques (composites),
- de mettre en place des préfiltres et tamis en amont des échangeurs et essentiellement dans la zone à hautes teneurs en sulfures (BRETTE *et al.*, 1988).

II.2 - EMPLOI DES ADDITIFS

Les différents agents ajoutés ont une action sur le PAI (produit d'activité ionique) et ont tendance à diminuer sa valeur.

Rappelons que les dépôts de sulfures sont à l'origine des problèmes de corrosion et que la réaction de dépôt s'écrit :



et

$$PAI = \frac{(Fe^{++})(HS^{-})}{(H^{+})}$$

L'ajout d'acide va faire augmenter (H^{+}) et baisser le PAI, l'équilibre va se déplacer dans le sens 2 et empêcher donc le dépôt de FeS. Cependant, la quantité d'acide nécessaire serait trop importante (C. FOUILLAC et C. ROQUE, 1987) et correspond à des coûts trop élevés.

On pourrait penser à injecter dans le puits des agents complexants du fer Fe^{++} , mais cette solution n'est guère utilisée par suite de la présence d'alcalino-terreux, de son coût également élevé et surtout de son action quelque peu corrosive sur les tubulures en acier.

L'emploi des inhibiteurs de corrosion semble bénéfique et il est peu onéreux.

II.3 - TRAITEMENT PAR DES PRODUITS INHIBITEURS

II.3.1 - Inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion sont des substances qui, ajoutées en très faibles quantités dans un milieu agressif, limitent son agressivité sans le modifier.

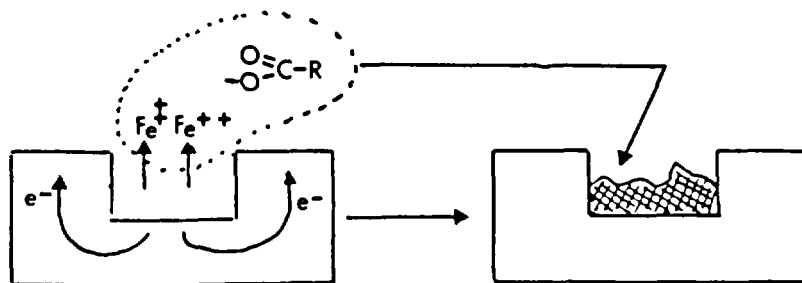
D'une manière générale, leur mode d'action consiste à filmer la surface du métal neutralisant alors le contact métal/eau, emprisonnant ainsi le processus de corrosion et réduisant l'apport de fer en solution.

Etant donné que ce processus est de nature électrochimique, les inhibiteurs de corrosion peuvent être de 2 types, anodiques et cathodiques (G. WRANGLÉN, 1985).

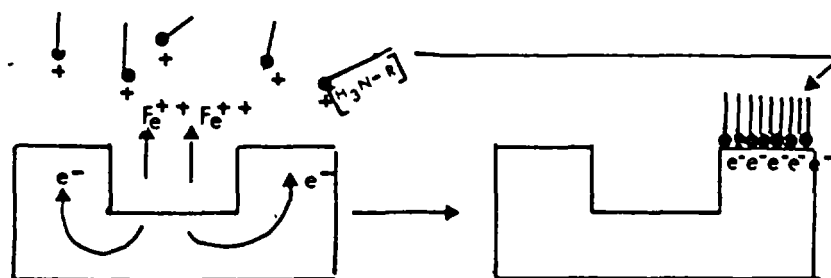
- Inhibiteurs anodiques

Le filmage se réalise au niveau de l'anode, les produits réagissent essentiellement avec le fer émis à l'anode. Il va se former un dépôt qui va colmater l'anode et la cathode reste sans protection. Il est impératif de colmater toute l'anode sinon, le processus de corrosion étant sous contrôle cathodique, on aura simplement réduit la surface d'attaque et non l'intensité du phénomène.

Comme anions filmogènes, on peut citer les phosphates, les borates, les silicates...



Inhibiteur anodique



Inhibiteur cathodique

Figure 4 - Différents types d'inhibiteurs de corrosion

- Inhibiteurs cathodiques

Ces produits, par leur charge positive, ont une grande affinité pour les électrons émis à la cathode et vont filmer préférentiellement cette zone. Dans la plupart du temps, il s'agit de produits organiques et essentiellement des dérivés azotés : amines primaires, secondaires, tertiaires, polyamines grasses, ammoniums quaternaires, imines... Ce sont de grosses molécules ayant un site actif électrophile et un radical R lipophile. Ces composés s'adsorbent sur la surface métallique par leur site actif et le radical R va constituer le film protecteur. Ces produits vont réduire l'intensité d'attaque quelque soit le pouvoir filmant du produit, ceci constitue un avantage par rapport au produit précédent.

II.3.2 - Bactéricides

Ces agents peuvent avoir deux rôles :

- soit arrêter la production de H_2S par les bactéries sulfatoréductrices et donc abaisser la valeur du PAI,
- soit réduire la corrosion bactérienne : le produit va bloquer le métabolisme bactérien en s'adsorbant sur les bactéries. Un temps de contact est nécessaire pour que la bactérie soit tuée et pour déterminer l'efficacité du produit. Donc, il faut veiller à ce que la quantité de bactéricide dans le fluide soit suffisante car si le temps de contact se trouve réduit, le blocage du métabolisme bactérien se fait sans entraîner la mort de la bactérie.

II.3.3 - Inhibiteurs de croissance cristalline

Ce sont des molécules de taille moyenne présentant une affinité pour les surfaces solides. A la différence des deux produits précédents, ces composés n'agissent pas sur la valeur du PAI en solution, mais ils bloquent la croissance cristalline, ces produits s'adsorbent sur la surface du cristal et peuvent réduire et changer le processus de croissance.

L'utilisation de ces produits présente un avantage, c'est que plusieurs sites de croissance cristalline d'un cristal donné peuvent être inhibés par une seule molécule d'inhibiteur.

Par ailleurs, de par leurs constituants, ils possèdent une deuxième fonction de dispersion. En effet, ces composés sont du genre polyacrylate, polymère à longues chaînes comportant des groupes carboxyles qui se fixent sur les sites de croissance tandis que la chaîne entoure le cristal, altérant son développement et engendrant un effet de dispersion (rapport de Géotherma, 1986) : les forces de cohésion responsables de l'agglomération, neutralisées, changent de signe et font place à des forces de répulsion.

L'utilisation des produits additifs dépendra de la nature du problème à résoudre. Au niveau du Dogger, il n'y aura pas de traitement standard, les expériences en vraie grandeur sont indispensables (C. FOUILLAC et C. ROQUE, 1987) et l'on doit tenir compte des paramètres suivants :

- température,
- paramètres métallurgiques (nature du métal, traitement thermique),
- pH,

- teneur en O₂ dissous,
- certains teneurs en anions (Cl⁻, SO₄²⁻, HS⁻...),
- vitesse d'écoulement du fluide.

II.4 - MODES DE TRAITEMENT

On retrouve l'ensemble des techniques pétrolières, à savoir traitement en continu, par bouchons ou encore action mixte.

● Le traitement en continu : l'action est permanente, elle consiste à :

- injecter du produit afin de réaliser un film initial, il s'agit là du stade de prétraitement ;
- entretenir ce film d'inhibiteur. La dose généralement utilisée est de 10 à 50 ppm.

● Le traitement par bouchons est périodique. Le volume du bouchon doit être calculé de telle manière que l'inhibiteur puisse filmer toutes les parois internes. La fréquence d'injection, dans les conditions de production, est liée à la quantité d'inhibiteur qui désorbe.

● L'action mixte consiste en une injection périodique d'une grande quantité d'inhibiteur, afin d'établir ou de maintenir le film, suivie d'une faible injection au taux de 5 à 20 ppm.

Remarque : Les quantités injectées sont sensiblement les mêmes pour les 3 modes de traitement et le choix de l'une ou l'autre méthode ne se pose que sur la commodité d'application et la stabilité du film.

L'injection du produit se fait :

- dans l'espace annulaire, à condition qu'il existe une communication entre le tubing et l'espace annulaire ;
- ou dans le tubing où l'utilisation d'un inhibiteur sous forme solide est envisageable ;
- ou encore par "squeeze". Cette technique consiste à injecter des produits inhibiteurs dans la formation, au pied du tubing, où ils seront adsorbés et, au fur et à mesure de la production, ils seront désorbés par les fluides. Ils viendront compenser la quantité d'inhibiteurs qui se désorbe progressivement des parois des tubings au cours du pompage et assureront continuellement le filmage des conduites à protéger.

II.5 - OPTION INJECTION DANS LA ROCHE-RESERVOIR

Actuellement, l'injection des produits inhibiteurs se fait dans le puits de production au niveau de la pompe d'exhaure. L'inconvénient de cette technique est de ne protéger que le puits d'injection et la boucle géothermale de surface, le puits de production restant sans protection (rapport SPEG, 1988).

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'études préliminaires pour mettre au point la méthode d'injection au fond du puits de production, c'est-à-dire par "squeeze", dans le but d'optimiser le traitement des puits.

III - ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DU COMPORTEMENT DE CERTAINS INHIBITEURS DE CORROSION

Les expériences menées au laboratoire ont pour objectif de tester l'efficacité de la technique "squeeze" par des essais sur des modèles réduits avant la réalisation d'un essai en grandeur réelle sur le site. Il s'agit, tout d'abord :

- d'étudier le vieillissement des inhibiteurs de corrosion, autrement dit le comportement de ces produits dans de l'eau géothermale,
- puis l'interaction de ces mêmes produits avec le substrat calcaire.

Les essais se font en étuves à la température de 70°C (température de la nappe).

III.1 - PROTOCOLE

Les inhibiteurs de corrosion employés dans le Dogger sont des produits filmants (C. FOUILLAC, 1987). Les deux produits testés au laboratoire sont les produits NORUST 486 et NORUST 720 fournis par les sociétés CECA et SPEG (cf. annexe II). Ils n'avaient jusqu'alors pas été testés par cette technique.

Pour chacun de ces produits, trois types d'expériences ont été réalisés :

- 1 - Le premier type vise à étudier le vieillissement de l'inhibiteur.

Nous avons suivi l'évolution de 10 échantillons d'eau géothermale provenant du site de Cachan contenant 10 ppm d'inhibiteur. Cette concentration fait partie de la gamme des doses utilisées pour traiter les puits.

Les flacons utilisés sont en téflon.

- 2 - La deuxième série d'expériences tend à étudier le comportement de l'inhibiteur lors de l'interaction inhibiteur-calcaire.

Dix autres bombes téflon ont été mises en place et contenaient chacune 6,50 g de cuttings + 40 ml de solution géothermale à 10 ppm d'inhibiteur.

Comme échantillons de roche réservoir, on dispose des cuttings du Dogger prélevés aux profondeurs productrices 1668 m → 1674 m du forage géothermique de Cachan. Ces

niveaux correspondent à l'ensemble oolithique (J. ROJAS, 1984) qui forme le réservoir principal du Dogger. Il fournit dans le puits de production de Cachan environ 52% de débit (rapport SPEG, 1984).

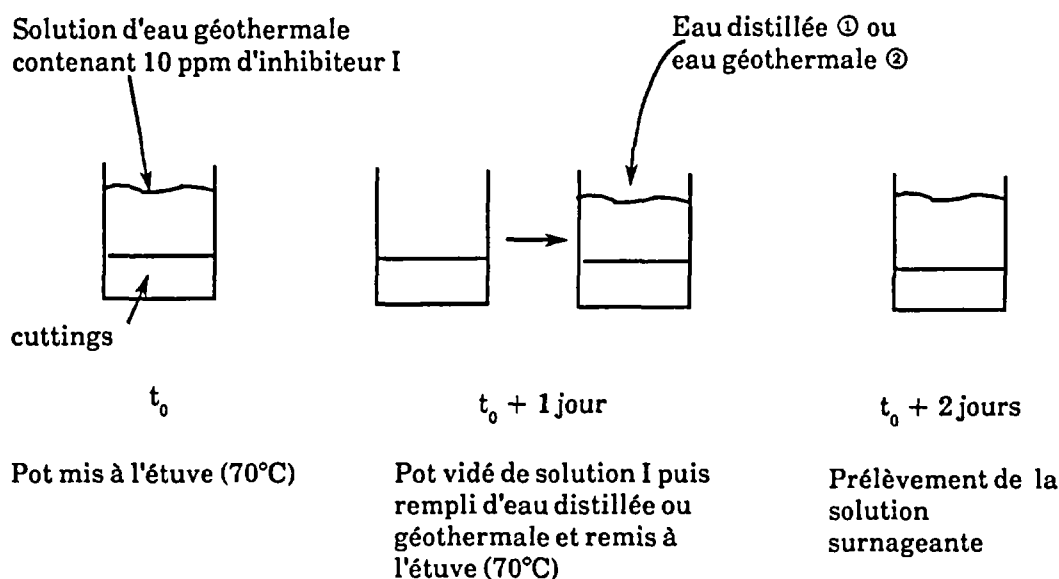
On a testé :

- le comportement du NORUST 486 vis-à-vis des cuttings de profondeurs 1668 m + 1670 m,
- le comportement du NORUST 720 vis-à-vis des cuttings prélevés à 1672 m + 1674 m.

Dans l'intention de vérifier certains résultats (durée d'adsorption, vitesse d'adsorption...) et d'étudier la reproductibilité de l'expérience, nous avons retesté le NORUST 486. Le test se fait en conservant le même rapport solide/solution soit 3,25 g de cuttings pour 20 ml de solution.

Par manque de bombes téflon et de cuttings, nous n'avons pas retesté le NORUST 720.

- 3 - Le troisième type d'expérience a pour but d'étudier la désorption du produit une fois adsorbé sur le calcaire, vis-à-vis de l'eau distillée et de l'eau géothermale.



Les cuttings ont été mis en contact avec une solution de produits inhibiteurs de concentration 10 ppm pendant une journée à l'étuve à $T = 70^\circ\text{C}$. Après ces 24 heures, la solution inhibitrice a été retirée du flacon pour être dosée (C) et remplacée par de l'eau distillée (cas ①) ou de l'eau géothermale (cas ②).

Le flacon a été remis à l'étuve pendant encore une journée après laquelle la solution surnageante a été analysée.

A différents intervalles de temps, des échantillons de chaque catégorie ont été analysés selon la méthode détaillée au paragraphe suivant.

Un seul échantillon par bombe a été prélevé pour éviter des changements brutaux de température et l'évolution du rapport solide/solution.

Les cuttings ont été séparés par filtration sur tamis. Pour ces expériences, nous avons sélectionné la fraction inférieure au millimètre.

Nous supposons, en première approximation, que pour chaque expérience, nous disposons de la même surface adsorbante, que les cuttings sont de même structure et que la solution mère est homogène.

III.2 - MÉTHODE DE DOSAGE DES AMINES

Cette méthode d'analyse est de norme ASTM D2327-68 (document CECA).

Son principe repose sur une extraction liquide-liquide des amines. Les amines forment, avec le méthyl-orange, à pH = 3,75, un complexe coloré en jaune, soluble dans le dichloroéthane, dont le maximum d'absorption est à 430 nm.

Le dosage des échantillons se fait dans des ampoules à décanter. Une fois la phase organique extraite, la mesure se réalise au spectrophotomètre avec des cuves de 10 mm.

La gamme d'étalonnage a été réalisée avec de l'eau géothermale.

Le complexe amine-méthyl orange formé étant très instable et toute coloration disparaissant très rapidement, la mesure doit être effectuée immédiatement après l'extraction.

III.3 - RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

III.3.1 - Vieillessement des produits inhibiteurs

Les résultats des expériences de vieillissement des produits inhibiteurs de corrosion dans de l'eau géothermale sont regroupés en annexe III .

① Comportement du NORUST 486

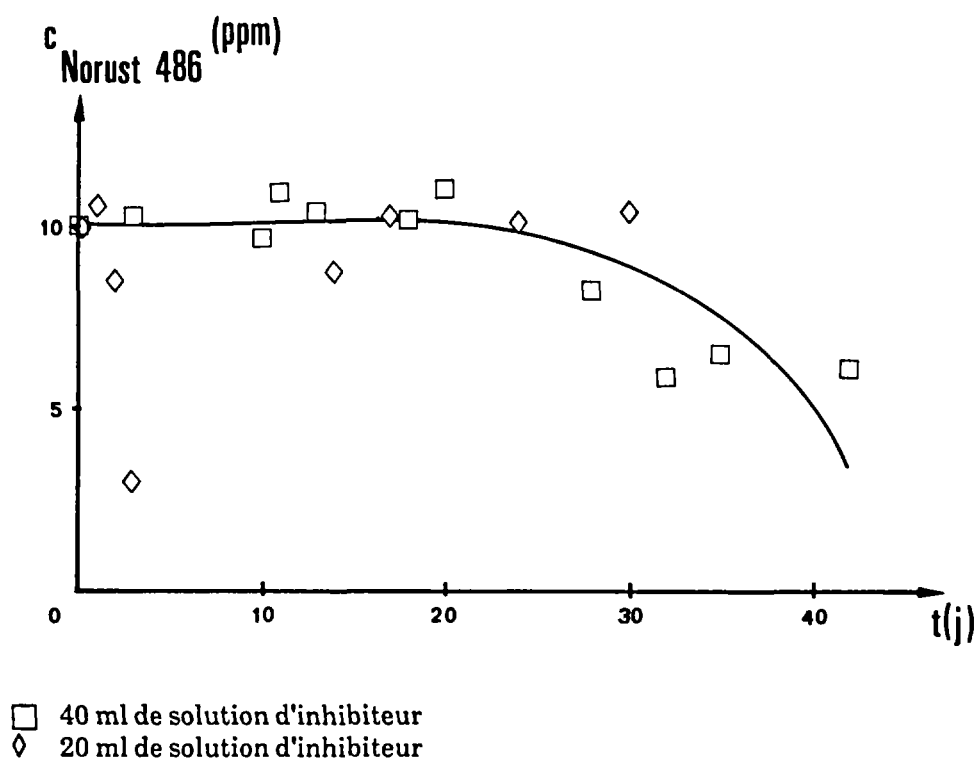


Figure 5 - Evolution du NORUST 486 en l'absence du calcaire à 70°C

Le NORUST 486 semble être stable. Il n'évolue pratiquement pas (figure 5) durant les 20 premiers jours à l'étuve. Cette constance de l'évolution de la teneur en NORUST 486 a été mise en évidence par les deux séries d'expériences menées, l'une avec 40 ml de solution géothermale à 10 ppm d'inhibiteurs, l'autre avec seulement 20 ml d'une solution d'inhibiteurs de même teneur initiale.

Puis, la concentration en solution du NORUST 486 diminue notablement. Deux hypothèses peuvent se présenter :

- soit le produit s'adsorbe sur les parois,
- soit le produit commence à se détruire.

Le net décrochage de la courbe aux alentours du 25e jour semble traduire un effet de dégradation du produit (cf. III.3.2).

② Comportement du NORUST 720

L'évolution du tracé de la figure 6 montre une baisse immédiate et importante de la teneur en NORUST 720 en l'absence de l'échantillon roche. Compte tenu de la rapidité de la réaction, nous pensons que la décroissance est due à l'adsorption sur les parois des pots.

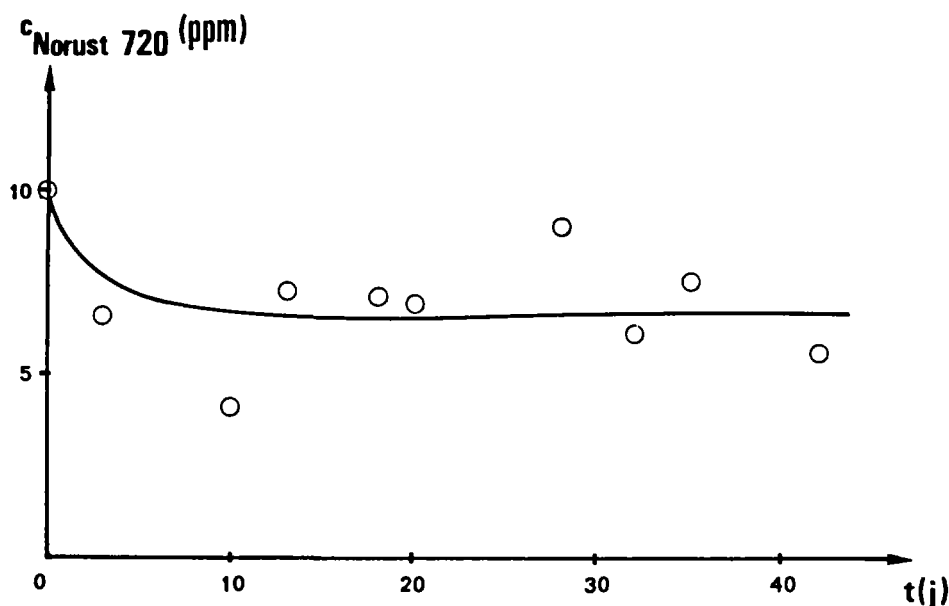


Figure 6 - Evolution du NORUST 720 en l'absence du calcaire à 70°C

En effet, les molécules d'inhibiteurs sont essentiellement des amphiphiles constituées d'une partie hydrophile (tête polaire) et d'une longue chaîne hydrocarbonée lipophile (queue hydrophobe). L'adsorption du NORUST 720 sur les parois de la bombe téflon, matériau non mouillable à l'eau, est due à la capacité hydrophobe de la chaîne hydrocarbonée de ces molécules d'inhibiteurs. Les interactions hydrophobes seraient plus importantes pour le NORUST 720.

Par conséquent, le NORUST 720 aura une valeur HLB (*) plus élevée que le NORUST 486, il sera alors plus tensio-actif. Il provoque effectivement une mousse abondante lors des manipulations effectuées au laboratoire et surtout sur le terrain.

III.3.2 - Interaction inhibiteurs-calcaire

Les résultats de l'étude du comportement des inhibiteurs lors de l'interaction inhibiteurs - calcaire sont rapportés en annexe IV.

(*) Pour évaluer les propriétés amphiphiles, on se sert du facteur empirique HLB : Hydrophilie Lipophilie Balance (équilibre hydrophile-lipophile). GRIFFIN (1949) a établi une échelle de HLB variant de 0 à 20 pour définir le degré d'amphiphile. Plus HLB est important, plus le côté hydrophile domine. Il s'agit d'une échelle empirique basée sur l'étude de la solubilité du composé.

① Comportement du NORUST 486

* Adsorption sur échantillon roche

L'adsorption du NORUST 486 sur des cuttings paraît très importante (figure 7). On remarquera qu'il ne reste qu'aux alentours d'un tiers de la teneur initiale en solution, et ce dès le 3e jour d'incubation. L'adsorption s'effectue donc de manière très rapide.

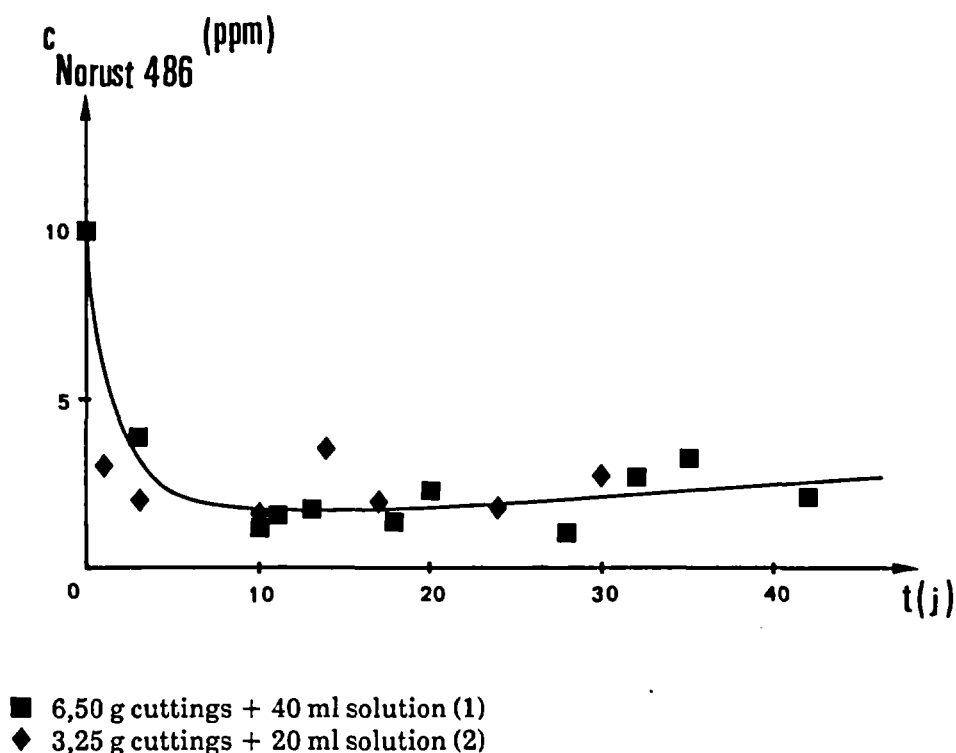


Figure 7 - Evolution du NORUST 486 en présence du calcaire à 70°C

La cinétique d'adsorption a été vérifiée par les résultats de la 2e série d'expériences réalisées avec 3,25 g de cuttings auxquels on a ajouté 20 ml de solution inhibitrice à 10 ppm. En effet, dans la limite de la précision des analyses (cf. III.6), on pourrait parfaitement confondre les 2 courbes (1) et (2) de cette figure 7.

** Désorption

L'étude de la quantité $\Delta c/c_{\text{solution}}$ en fonction du temps (figure 8) révèle une décroissance du pourcentage d'adsorption à partir du 25e jour. Après une longue et forte adsorption sur des cuttings, le NORUST 486 commence alors à se désorber de son substrat. Mais de combien s'est-il désorbé ?

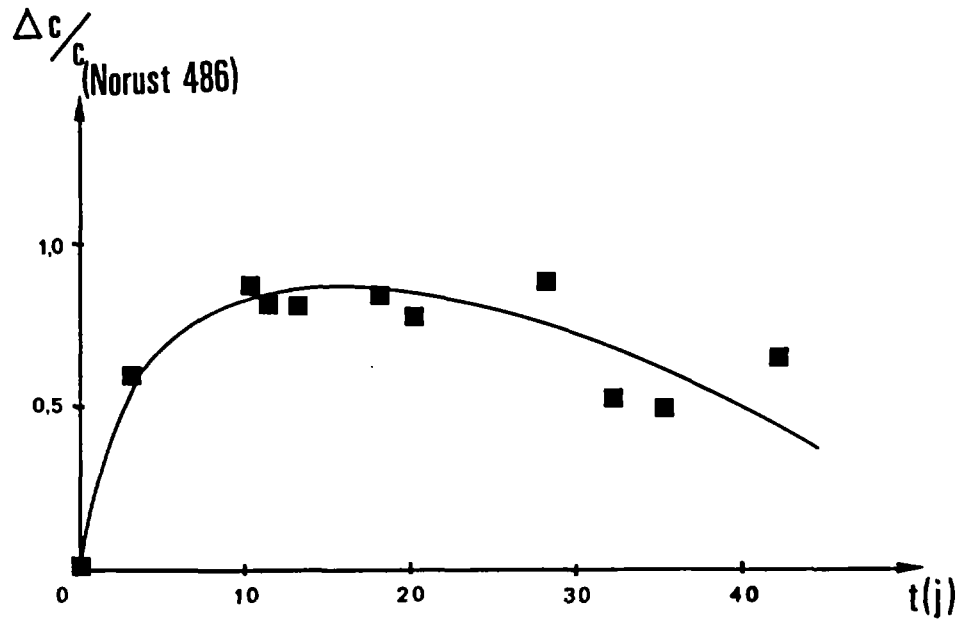


Figure 8 - Evolution du pourcentage d'adsorption du NORUST 486

D'après les essais de désorption dont les résultats sont donnés dans le tableau 1, le pourcentage de désorption du NORUST 486, dans nos conditions de température et de pression atmosphérique, est aux alentours de 10%.

Inhibiteur	c'(ppm)	c_{\odot} (ppm)	c_{\ominus} (ppm)	$c_{am.ads.} = c_i - c'$ (ppm)
NORUST 486	3,90	0,52	0,60	6,10
% désorption		8,5 %	9,8 %	

Tableau 1 - Etude de désorption du NORUST 486

c' = concentration en amines résiduelles après une journée de contact, à l'étuve, de la solution inhibitrice avec des cuttings.

c_{\odot} = concentration en amines lorsque la solution inhibitrice est remplacée par de l'eau distillée après cette journée à l'étuve.

c_{\ominus} = id. sauf que la solution inhibitrice est remplacée par de l'eau géothermale.

c_i = concentration initiale en amines (10 ppm)

$$\% \text{ désorption} = \frac{c_{\odot} \text{ (ou } c_{\ominus})}{c_i - c'}$$

**** Dégradation**

En étudiant l'évolution de la quantité d'amines adsorbées (figure 9), nous notons une décroissance à partir du 25e jour.

Le profil de cette courbe joint à celui de la figure 5 indique qu'un phénomène de dégradation s'est bien produit pour le cas du NORUST 486.

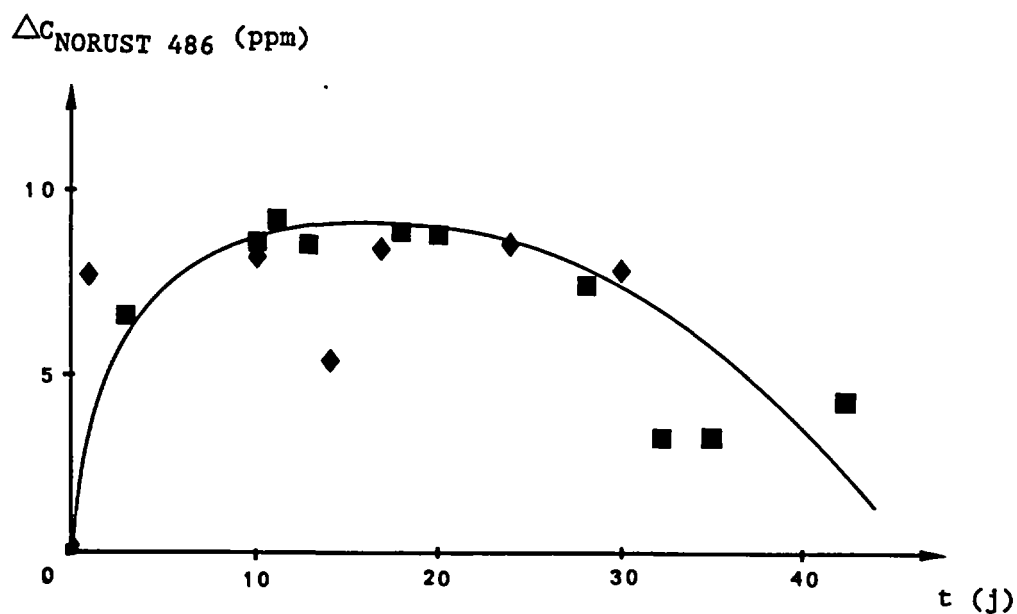


Figure 9 - Quantité de NORUST 486 adsorbé en fonction du temps

- 6,50 g cuttings + 40 ml solution
- ◆ 3,25 g cuttings + 20 ml solution

② Comportement du NORUST 720

* Adsorption sur échantillon roche

L'évolution de la courbe de la figure 10 montre que l'adsorption du NORUST 720 sur le substrat calcaire a été fulgurante dès les tous premiers jours à l'étuve.

La chute de la concentration en amines, observée lors de l'expérience précédente en l'absence de cuttings, s'est accrue lorsque la solution est en contact avec du calcaire.

Parce que l'on n'observe pas de remontée de la concentration en amines, après un certain temps d'interaction, la figure 7 montre également que le calcaire présente une rétention quasi totale du produit inhibiteur en question. Cette capacité de rétention est telle qu'après une rapide adsorption, le NORUST 720 reste séjourner au sein des cuttings au-delà de 30 jours.

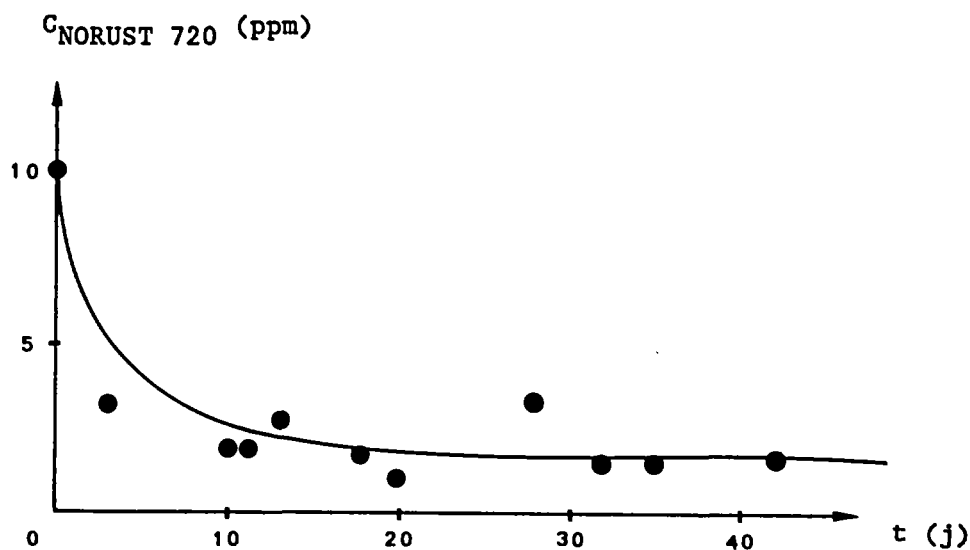


Figure 10 - Comportement du NORUST 720 en présence du calcaire à 70°C

** Désorption

Le peu de points expérimentaux obtenus après le 30e jour à l'étuve (figure 10) ne permettent pas la constatation d'une amorce de désorption de ce produit NORUST 720.

Parallèlement, la légère décroissance de la courbe $\Delta c = f(t)$ de la figure 11 après le 30e jour est difficilement interprétable car les points sont dispersés mais il ne semble pas qu'il y ait des signes de désorption.

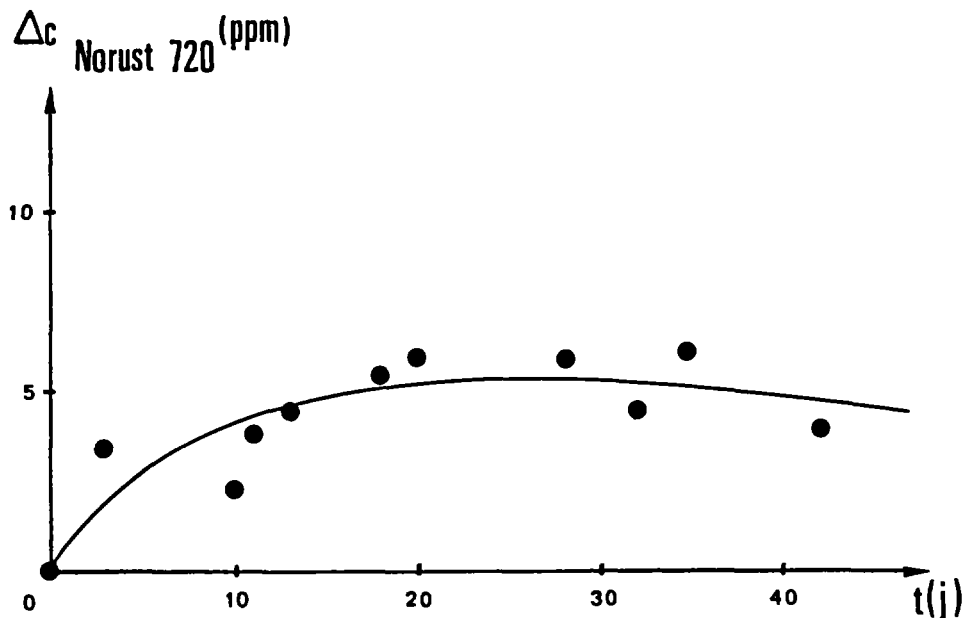


Figure 11 - Quantité de NORUST 720 adsorbé en fonction du temps

En effet, les résultats provenant de l'étude préliminaire de désorption (tableau 2) n'affichent que 1% comme pourcentage de désorption.

Inhibiteur	c' (ppm)	c_{\odot} (ppm)	c_{\ominus} (ppm)	$c_{am.ads.} = c_i - c'$ (ppm)
NORUST 720	4,25	0,07	0,05	5,75
% désorption		1,2 %	0,9 %	

Tableau 2 - Etude de désorption du NORUST 720

c' = concentration en amines résiduelles après une journée de contact, à l'étuve, de la solution inhibitrice avec des cuttings.

c_{\odot} = concentration en amines lorsque la solution inhibitrice est remplacée par de l'eau distillée après cette journée à l'étuve.

c_{\ominus} = id. sauf que la solution inhibitrice est remplacée par de l'eau géothermale.

c_i = concentration initiale en amines (10 ppm)

$$\% \text{ désorption} = \frac{c_{\odot} \text{ (ou } c_{\ominus})}{c_i - c'}$$

Il en est de même lorsque l'on étudie, dans le temps, le pourcentage d'adsorption du NORUST 720 (figure 12). La répartition des points obtenus indique que la tendance à la désorption du produit ne semble pas significative.

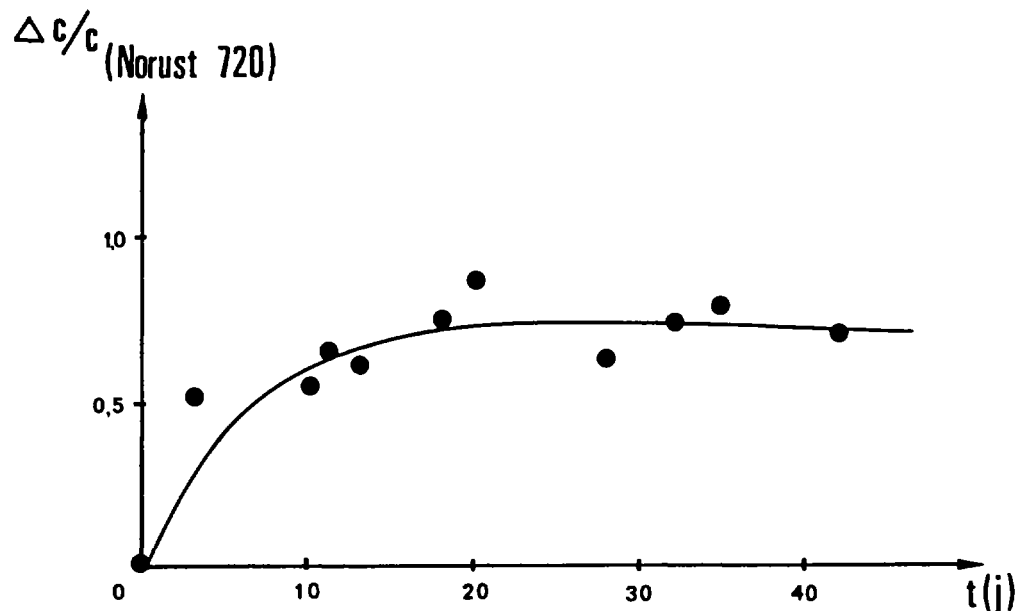


Figure 12 - Evolution du pourcentage d'adsorption du NORUST 720

III.4 - RECAPITULATIF

Inhibiteurs Tests	NORUST 486	NORUST 720
Sans calcaire	Evolution constante	Adsorption sur parois
Avec calcaire	Adsorption forte	Adsorption forte
Désorption	10%	1%
Dégradation	Faible	Inexistante

Tableau 3 - Récapitulatif du comportement des produits NORUST 486 ET 720

Les essais de vieillissement en étuves à 70°C des 2 inhibiteurs de corrosion 486 et 720 montrent que le NORUST 720 a tendance à s'adsorber sur les parois des bombes téflon alors que le NORUST 486 semble être sans évolution au cours du temps.

L'étude du comportement de ces mêmes produits au contact du calcaire indique que le substrat calcaire retient plus de 70% de produits. Il est à noter que l'adsorption s'est produite de manière très rapide, elle a été obtenue pour les 2 produits dès le 3^e jour à l'étuve.

Une petite dégradation de l'inhibiteur NORUST 486 a été observée alors qu'elle paraît minime, voire inexistante, pour le NORUST 720.

Par la même occasion, on a mis en évidence une désorption non négligeable du NORUST 486, de l'ordre de 10%. Par contre, ce phénomène semble insignifiant pour le NORUST 720.

Les essais préliminaires de désorption montrent que les mêmes résultats ont été obtenus que ce soit avec de l'eau distillée ou de l'eau géothermale. On pourrait penser que les électrolytes n'interviennent pas dans le phénomène de désorption. Les mécanismes d'adsorption ne seraient pas liés aux forces électriques mais aux conditions thermodynamiques d'équilibre à l'interface.

III.5 - CONCLUSIONS

Cette durée d'expérimentation de 40 jours est faible pour l'étude de la cinétique adsorption-désorption des inhibiteurs de corrosion sur le substrat calcaire.

Néanmoins, nous avons pu constater une très forte adsorption des produits NORUST 486 et 720 sur des cuttings, et ce très rapidement. Les phénomènes électriques ne semblent pas responsables de ce comportement des inhibiteurs vis-à-vis du calcaire.

En ce qui concerne la désorption, malgré le peu de valeurs expérimentales obtenues, nous relevons cependant un très faible pourcentage de produits désorbés.

L'aspect semi-quantitatif accordé à cette étude avait pour but de déterminer le sens du comportement des inhibiteurs de corrosion. Dans cet objectif, il n'a pas paru nécessaire d'effectuer de plus amples travaux. Néanmoins, eut égard au peu de précisions obtenues par la technique de dosage utilisée, nous avons été amenés à proposer une méthode de mesure (voir plus loin) pour le cas où l'intérêt de ces inhibiteurs justifie de plus amples recherches.

III.6 - REMARQUES CONCERNANT LA METHODE DE DOSAGE UTILISEE

① Les mesures obtenues sont destructives : outre que la lecture au spectrophotomètre doit se faire le plus rapidement possible après l'extraction, on ne peut lire, par échantillon, qu'une seule fois la valeur de la densité optique. Ceci est dû à la grande instabilité du complexe amines - méthyl orange.

Il s'ensuit que les principales erreurs et les valeurs aberrantes n'ont pu être identifiées. Trop de paramètres sont en jeu : erreur due à la dilution (jusqu'à 10 fois), inhomogénéité du produit.

Par ailleurs, le spectrophotomètre mis à notre disposition étant un appareil de terrain, il ne bénéficie d'aucun réglage fin. Il en résulte que l'on ne peut corriger en cours de manipulation une dérive du "zéro" de l'appareil. On conçoit qu'une dérive de 3 à 4 du "zéro" du spectrophotomètre modifie considérablement les valeurs du résultat lorsqu'on lit une densité optique de 1.

② Etant très dépendante, du point de vue cinétique, de la surface d'échange donc de la surface de contact entre les 2 phases, la technique d'extraction liquide-liquide est très sensible au mode d'agitation. Nous avons dû nous contenter, au cours de ces expériences, d'une agitation manuelle.

Chaque point expérimental est le résultat de 2, voire 3, extractions. Sa valeur résulte de la moyenne de ces mesures.

Le caractère principalement qualitatif (sens de variation) des résultats escomptés, justifie que de plus amples précautions n'aient pas été prises sur ce sujet. Il est à recommander pour une analyse plus fine, de se munir d'un agitateur mécanique permettant une meilleure reproductibilité de l'agitation.

Pour toutes ces raisons, les sources d'erreur sur la concentration mesurée sont :

- erreur de dilution (estimée à 2%),
- dérive du "zéro",
- rendement d'extraction au cours de l'agitation.

On pourrait estimer ce rendement par une extraction sur un standard connu contenant 10 ppm d'inhibiteurs. Le tableau 3 ci-après présente l'évaluation de la précision de l'analyse.

	NORUST 486	NORUST 720
c_{connue} (ppm)	10,0	10,0
$c_{\text{après extraction}}$ (ppm)	11,5	9,0
erreur	15%	10%

Tableau 4 - Evaluation de la précision de l'analyse

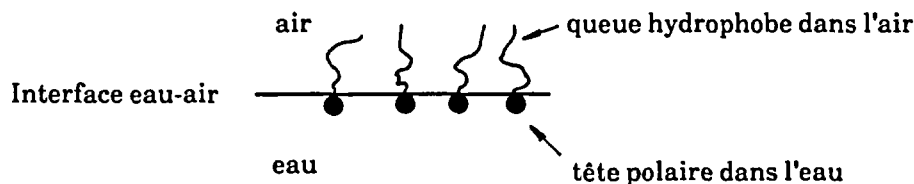
Ainsi, les concentrations en NORUST 486 et 720 seront estimées respectivement à 15% et 10% près.

III.7 - PROPOSITION D'UNE NOUVELLE TECHNIQUE DE DOSAGE DES INHIBITEURS DE CORROSION

Dans le but de mieux cerner le problème, de confirmer certains résultats et ce, quantitativement, il faudra élaborer une nouvelle technique de mesure, autre que celle employée au cours de cette étude, qui donnera des valeurs plus reproductibles. De plus, elle devra prendre en considération le comportement aux interfaces des inhibiteurs.

Comme on a déjà vu précédemment, les inhibiteurs de corrosion sont essentiellement constitués d'amphiphiles. En solution, ces molécules ont tendance à se mettre préférentiellement à l'interface eau-air minimisant ainsi toutes les interactions entre la queue hydrophobe et l'eau.

En effet, l'eau fournit des liaisons hydrogène très fortes qui font que l'enthalpie du système va diminuer. Ainsi, quand on y plonge une molécule d'amphiphile, les molécules d'eau vont s'agréger de façon à avoir le maximum de liaisons hydrogène, elles se structurent autour de la tête polaire en repoussant le plus possible la queue hydrophobe vers la phase air.



Molécule d'amphiphile à l'interface eau-air

Donc, la propriété de ces amphiphiles en solution est d'abaisser la tension superficielle ; on les appelle également tensioactifs.

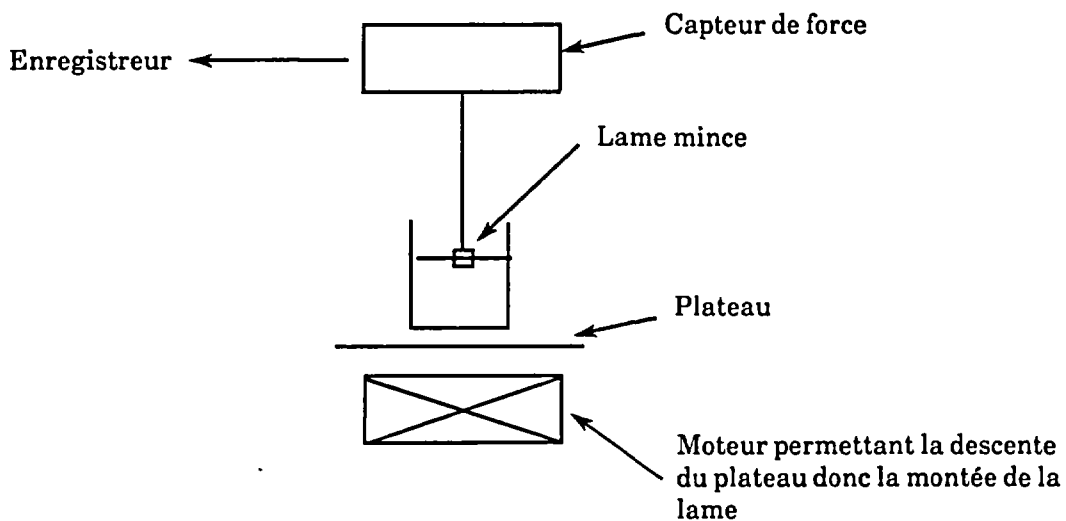
On parlera de la tension superficielle quand il s'agit de l'interface eau-air et de tension interfaciale dans le cas de l'interface eau-huile.

III.7.1 - Principe de la mesure

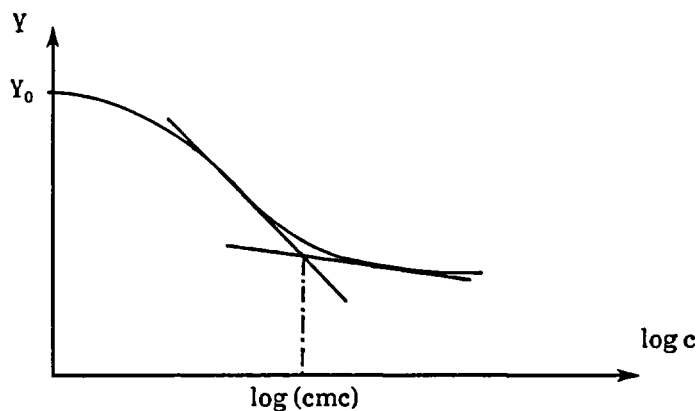
On doit fournir de l'énergie pour déformer une surface. Le principe consiste donc à mesurer l'énergie nécessaire pour déformer la surface ou la force capillaire s'exerçant sur le corps solide qui déforme la surface (M. DUPEYRAT, 1976 ; L. GOUBERT, 1988).

La méthode de mesure est basée sur la formation de ménisques cylindriques quand le corps solide entre en contact avec la surface (M. DUPEYRAT, 1976).

III.7.2 - Dispositif expérimental



On établit l'isotherme de GIBBS :



c : concentration

γ : tension superficielle

γ_0 : tension superficielle de l'eau : $\gamma_0 = 72,5 \text{ mN/m}$

c_{mc} : concentration micellaire critique.

Les mesures de la tension superficielle nous permettent d'avoir la concentration en amphiphiles par l'intermédiaire d'une courbe d'étalonnage.

III.7.3 - Avantages de la méthode

Il s'agit d'une méthode quantitative, précise ; les mesures sont non destructives et reproductibles.

Pour des molécules très tensio-actives qui ont un pouvoir surfactant énorme, on pourra détecter jusqu'à 10^{-7} mole/l.

Son autre intérêt réside dans le fait que l'on peut travailler dans une atmosphère dépourvue d'oxygène, que l'appareil de mesure peut être installé dans une enceinte thermostatée et surtout, on peut suivre le même échantillon dans le temps (l'expérience peut être pratiquement menée de façon continue) évitant ainsi l'éventuelle inhomogénéité du produit.

III.7.4 - Inconvénients de la méthode

Cependant l'appareil de mesure demande, pour être fonctionnel, une bonne stabilité.

La méthode est limitée, d'une part par la c_{mc} dans le domaine des hautes concentrations, et d'autre part, par les propriétés caractéristiques tensio-actives des molécules vers les faibles concentrations.

IV - ETUDE SUR LE SITE DE CACHAN

IV.1 - ESSAIS DE PERCOLATION

Les essais de percolation sur carottes ont pour but d'estimer les caractéristiques hydrodispersives du produit injecté par "squeeze" et de déceler, par conséquent, la présence ou non d'altération des propriétés de la carotte.

On a réalisé, au travers du percolateur schématisé sur la figure 13 :

- des expériences de traçage de la carotte à l'iode. L'intérêt de ce traceur réside dans le fait qu'il est d'une très grande solubilité et est peu réactif dans l'eau. D'autre part, l'eau géothermale n'en renferme qu'une quantité très minime (≤ 5 ppm dans le Dogger).
- des expériences de percolation d'une solution d'eau géothermale contenant de l'inhibiteur de corrosion NORUST 720.

IV.1.1 - Protocole

A - Expérience de traçage

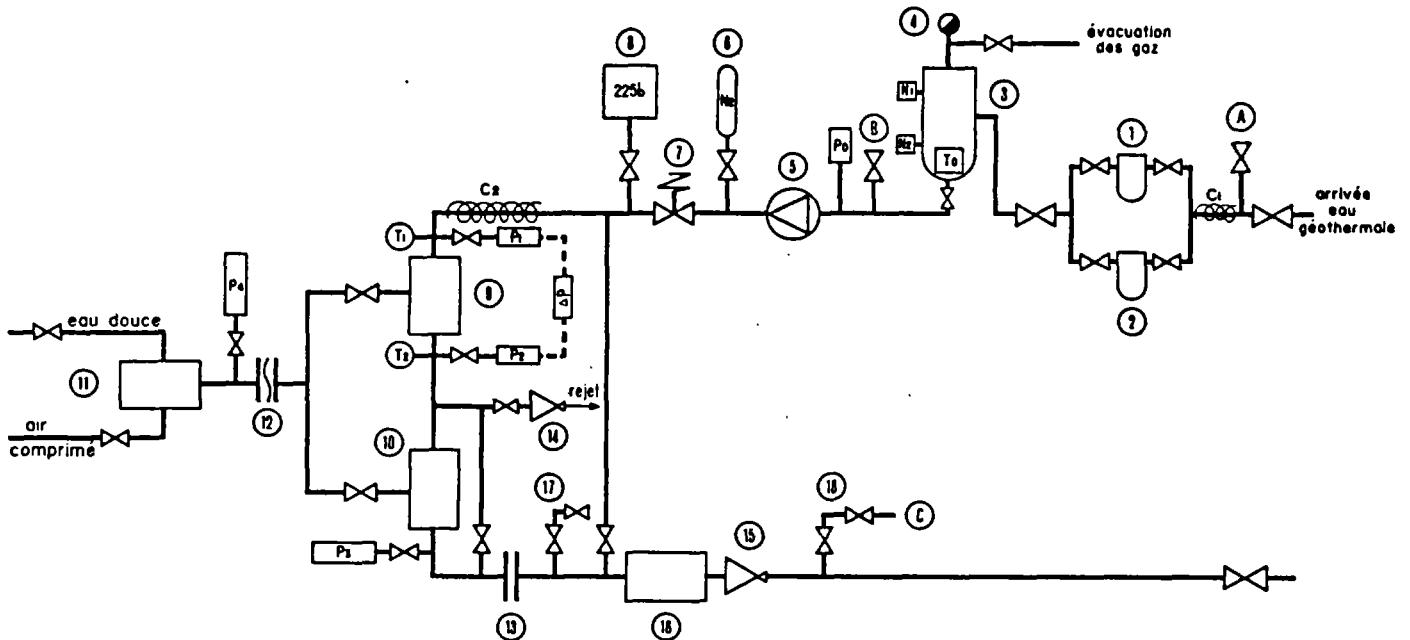
- Un échantillon de traceur a été injecté sous forme de pic. 250 cc d'une solution géothermale contenant 10.000 ppm d'iode ont été préparés. Le débit d'injection est de 0,5 l/h.

L'évolution de la concentration en iode a été suivie de façon continue par l'intermédiaire d'une électrode spécifique à iode dont le signal a été enregistré sur enregistreur SEFRAM.

Cette concentration a été, en outre, contrôlée au laboratoire par colorimétrie à partir des prélèvements réalisés à intervalle de temps régulier à l'aide d'un échantillonneur automatique.

Le dilueur automatique est recommandé pour les hautes teneurs en iode des échantillons à doser, la dilution pouvant atteindre 100.000 fois.

- Le traceur a été ensuite relargué par un lessivage de la carotte avec de l'eau géothermale à un débit de 5,3 l/h.



- | | | |
|--|-----------------------------|---|
| 1 } Filtre cartouche 10" (0,45µm à 25µm) | 11 Surpresseur | A } Piquage pour prélèvement ou injection de fluide |
| 2 } Filtre cartouche 10" (0,45µm à 25µm) | 12 Disque de rupture (350b) | B } Piquage pour prélèvement ou injection de fluide |
| 3 Separateur de gaz | 13 Filtre plat Ø 47 mm (HP) | C } Piquage pour prélèvement ou injection de fluide |
| 4 Electrovanne de purge automatique des gaz (commandée par un flotteur magnétique) | 14 } Deverseur-detendeur | Capteurs connectés à l'ordinateur: |
| 5 Pompe de circulation ($P_{max} 250b, Q_{max} 50L/h$) | 15 } Deverseur-detendeur | P_0, P_1, \dots Capteurs de pression |
| 6 Ballon amortisseur de pulsation gonfle à l'azote | 16 Debitmetre massique (HP) | ΔP Capteur de pression différentiel |
| 7 Soupape de sécurité (240b) | 17 Manometre (0-400b) | T_0, T_1, \dots Capteurs de température |
| 8 Pressostat de sécurité (225b) | 18 Manometre (0-25b) | N_1, N_2 Capteurs de niveau de gaz |
| 9 } Cellule calorifugee renfermant les échantillons de roches | | C_1, C_2 Système de chauffage regulé |
| 10 } échantillons de roches | | |

Figure 13 - Schéma de la boucle de percolation

Un échantillon de 10 cc, destiné à l'analyse colorimétrique, est prélevé toutes les minutes pendant 5 heures (prélèvement continu). Au-delà, on procèdera à un prélèvement fractionné à raison d'un échantillon de 10 cc toutes les 5, 10, 15 ou 30 minutes.

B) Percolation

● Etude de la réponse de la carotte

On a mis à circuler de l'eau géothermale au travers de la carotte à différents débits allant de 2 à 14 l/h. Ces essais ont été effectués à la température de 45°C et 85°C.

●● Injection d'inhibiteur et relargage

► Injection, dans la même carotte, de la solution d'inhibiteurs NORUST 720 jusqu'à saturation, c'est-à-dire quand la concentration en amines à la sortie est égale à celle à l'entrée de la carotte.

Du fait de la viscosité trop élevée du produit, nous n'avons pas pu l'injecter tel quel à l'aide d'une pompe doseuse. Il nous a fallu le diluer à 20% et c'était la concentration maximale, C_{max}, durant nos essais.

La carotte a été successivement percolée par des amines de concentrations croissantes. En exprimant par rapport à C_{max}, ces concentrations vont de 5% jusqu'à 100% de C_{max}. Pour chacune de ces injections, la préparation de 30 l de solution d'inhibiteurs est nécessaire, l'eau géothermale servant de solvant.

Pour chaque concentration et chaque température, les débits d'injection ont varié de 0,5 à 15 l/h et l'on a mesuré la différence de pression entre l'amont et l'aval de la carotte.

Des prélèvements ont été faits pour contrôler la concentration en amines injectées (méthode de dosage vue au paragraphe III.2).

► Relargage des inhibiteurs de corrosion

Une fois que la carotte a été saturée à la concentration voulue en amines (100% de C_{max}), on a procédé au relargage par un lessivage de la carotte avec de l'eau géothermale à un débit de 5 l/h le 1er jour et de 10 l/h les 6 jours suivants.

En raison d'un incident technique (fuite de l'électrovanne du préleveur automatique), l'échantillonnage fractionné a été réalisé de façon "manuelle".

Le contrôle de la concentration en amines relarguées a été également effectué sur place.

Nota : Durant tous ces essais, les valeurs de ΔP , de Q et de la température ont été relevées régulièrement.

IV.1.2 - Méthode de dosage des iodures

La méthode de GOTO et SUDO (1942) repose sur le fait que l'iode catalyse la réaction habituellement lente des arsénites sur le sulfate de cérium-IV. La teinte jaune s'affaiblit alors et la vitesse de réaction dépend de la quantité d'iode présent (C. DUVAL, 1969).

L'étalonnage s'effectue à l'aide des tubes numérotés contenant une solution étalon d'iode et de l'arsénite de sodium préparée avec de l'eau distillée. Ceux-ci sont placés dans un bain thermostaté à 30°C pendant quelques minutes avant l'addition de sulfate de cérium.

On effectue les lectures au spectrophotomètre à la longueur d'onde 420 nm 20 minutes exactement après avoir ajouté la solution de sulfate de cérium.

IV.2 - RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.2.1 - Traçage à l'iode

Le contrôle de la concentration en iodures a été suivi par la mesure du potentiel et par un dosage colorimétrique ; il est représenté par les figures 10 et 11.

L'injection de la solution de traceur dure environ une demi-heure. On observe, cependant, qu'il faut plus de 9 heures pour que tout l'iode soit relargué à la suite d'un lessivage de la carotte avec de l'eau géothermale.

Remarquons que la technique de dosage à l'électrode présente quelques faiblesses :

- La mesure du potentiel a été très sensible à toute variation de débit. Le tracé de la figure 14 n'a été obtenu qu'après "lissage".

En fin de manipulation, l'électrode spécifique à iodure a été attaquée en raison de la teneur relativement importante en sulfures (3,65 mg/l) dans le fluide géothermal (rapport Géotherma, 1986).

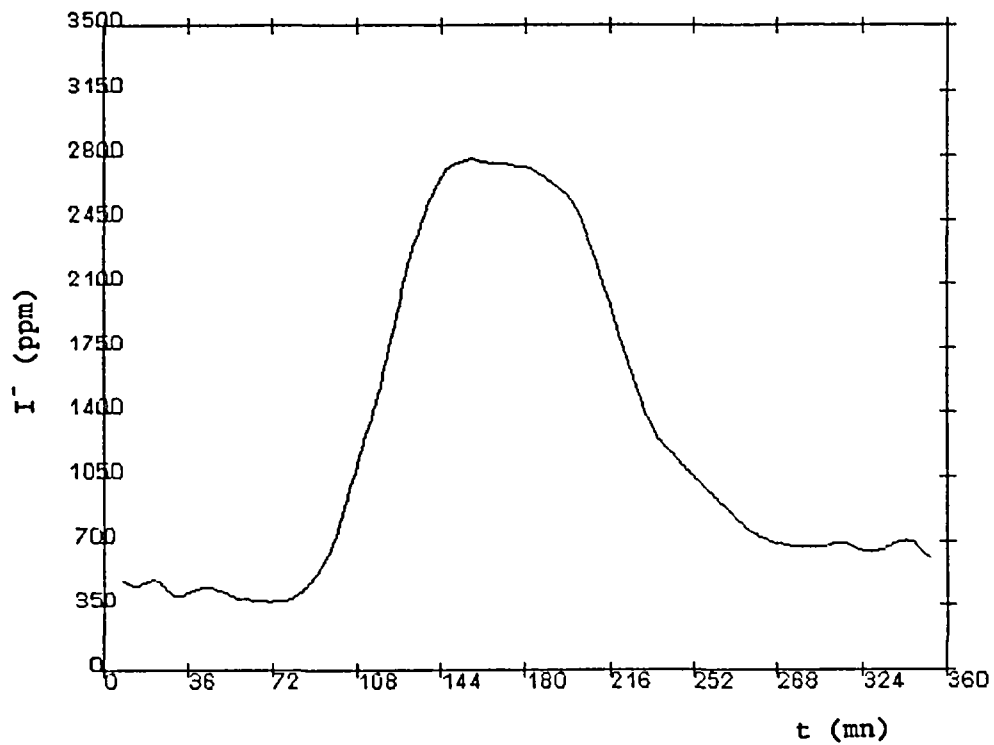


Figure 14 : Evolution de la teneur en I⁻.
Mesure en continu à l'aide d'une électrode à iodure.

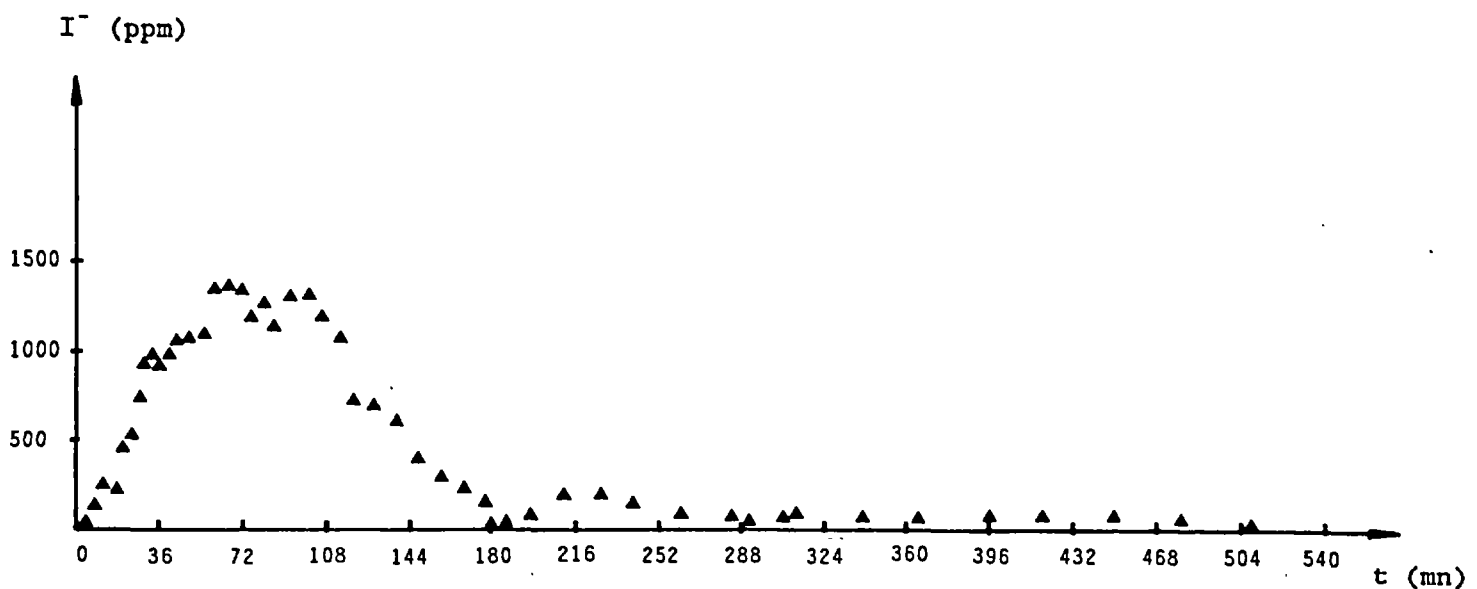


Figure 15 : Evolution de la teneur en I⁻. Analyse par colorimétrie

En effet, les potentiels d'électrode sont affectés par des variations de températures des solutions. Les échantillons et les solutions standard doivent être maintenues à une température constante avec une précision de $\pm 1^\circ\text{C}$. Pour une solution à 100 ppm en I^- , une variation de température de 1°C peut ajouter une erreur de 2 % à la valeur du potentiel mesurée. L'électrode à iodure peut être utilisée dans une gamme de températures de 0 à 100°C . Cependant, il faut attendre l'établissement de l'équilibre avant de procéder à des mesures. Pour des températures de travail différentes de la température ambiante, le temps d'au moins une heure a été recommandé pour atteindre l'équilibre. Celui-ci est difficile à obtenir dans nos expériences faites sur un fluide en régime dynamique.

Pour toutes ces raisons, la méthode de dosage de l'iodure à l'électrode spécifique n'est pas adaptée pour contrôler la concentration en I^- à la sortie du percolateur.

D'autre part, l'observation de ces 2 figures 14 et 15 permet de détecter une valeur anormale d'iodure relarguée par la carotte. L'étude de l'intégration de ces 2 courbes par la méthode par pesée nous conduit à calculer la quantité totale en iodure relarguée.

On obtient :

Méthode	Quantité d'iodure (mg)
Potentiel	31.807
Colorimétrie	7.138

La masse initiale en I^- , compte tenu du volume de 250 cc injecté en I^- à 10 000 ppm n'est que de 2 500 mg. Or, le tableau ci-dessus montre qu'un excès en iodure a été retrouvé à la fin de cette étape de traçage. L'origine de cet excès n'a pu être, cependant, identifiée.

Le traceur I^- diffuse dans la carotte. En admettant que la diffusion selon la direction de l'écoulement soit constante, nous allons déterminer la diffusion radiale de I^- (c'est-à-dire dans une direction perpendiculaire à l'écoulement).

Dans le cas d'une diffusion monodimensionnelle, la loi de Fick nous donne :

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D \frac{\delta^2 C}{\delta x^2}$$

avec :

D = coefficient de diffusion en milieu poreux

C = concentration

t = temps

x = distance.

Pour une injection sous forme de pic de concentration C_0 , cette équation admet comme solution (H.S. CARSLAW, J.C. JAEGER, 1959) :

$$C = C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right)$$

erfc étant la fonction d'erreur complémentaire :

$\operatorname{erfc} = 1 - \operatorname{erf}$, erf = fonction d'erreur.

Rappelons que $\operatorname{erf}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u e^{-v^2} dv$, cette fonction d'erreur est connue et tabulée.

Cherchons la distance maximale de migration x_m de I^- ; elle est telle que $C(x)$ s'annule, à ϵ près :

$$\operatorname{erfc}\left(\frac{x_m}{\sqrt{4Dt}}\right) = 0 \rightarrow \operatorname{erf}\left(\frac{x_m}{\sqrt{4Dt}}\right) = 1$$

La table erf extraite de Carslaw et Jaeger (1959) nous donne :

$$\operatorname{erf}(u) = 0,995 \text{ pour } u = 2$$

Ainsi :

$$\frac{x_m}{\sqrt{4Dt}} = 2, \text{ soit } x_m = 4 \sqrt{Dt}$$

avec

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi r\mu}$$

où R : constante des gaz parfaits

T : température

N : nombre d'Avogadro

r : rayon des particules de traceur qui diffusent

μ : viscosité du fluide

A la température initiale de préparation de la solution de traceur $T_0 = 20^\circ\text{C}$ (293 K), μ_0 est de 1 cp.

Lorsque cette solution a été injectée dans la carotte à $T = 70^\circ\text{C}$ (343 K), $\mu : 0,40$ cp (d'après Handbook of Chemistry and Physics, 52e éd., 1971-1972).

D'où :

$$D = \frac{RT_{343}}{N} \frac{1}{6\pi r\mu}$$

$$D_o = \frac{RT_{293}}{N} \frac{1}{6\pi r\mu_o}$$

$$\rightarrow \frac{D}{D_o} = \frac{T_{343}}{T_{293}} \frac{\mu_o}{\mu}$$

L'application numérique nous donne :

$$D = 2,93 D_o$$

Or $D_o = 1,52 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ pour une molarité de 0,1 de l'iode (d'après Handbook of Chemistry and Physics, 52e éd., 1971-1972),

$$\rightarrow D = 4,45 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$$

Ceci est un coefficient dans l'eau. On admet que (de MARSILLY, 1981) du coefficient dans l'eau au coefficient en milieu poreux :

$$D_{mp} \# \tau D_{eau}$$

avec τ = tortuosité qui varie de 0,7 (sable) à 0,1 (argiles).

Pour notre cas, nous prenons $\tau = 0,7$:

$$\Rightarrow D_{mp} = 3,12 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$$

Le temps d'opération était de neuf heures.

$$\begin{aligned}\text{Alors, } x_m &= 4(Dt)^{\frac{1}{2}} \\ &= 4(3,12 \cdot 10^{-9} \times 9 \times 3600)^{\frac{1}{2}} \\ &= 0,04 \text{ m}\end{aligned}$$

Autrement dit, la distance radiale maximale de migration du traceur I⁻ est sensiblement égale à 4 cm, la carotte faisant 4 cm de diamètre et de 9 cm de longueur, ce résultat permet de confirmer que le traceur s'est bien dispersé au sein de la carotte.

On envisage, par la suite, d'examiner la dispersivité des produits inhibiteurs dans la carotte. C'est l'objet de l'étude des essais de percolation de la carotte par des solutions d'inhibiteurs. Mais avant tout, regardons comment la carotte va se comporter lors d'une percolation par de l'eau géothermale.

IV.2.2 - Percolation de la carotte

A - Percolation par de l'eau géothermale

Il s'agit d'étudier la réponse de la carotte.

Pour cela, nous allons représenter (figure 16) l'évolution de ΔP en fonction du débit Q d'eau percolée pour les 2 températures 45°C et 85°C.

Les 2 droites (voir plus loin) de cette figure 16 sont quasiment parallèles : l'effet de la température s'est donc porté sur l'ordonnée à l'origine et non sur la pente.

En effet, le calcul du coefficient de perméabilité ci-après nous le précise.

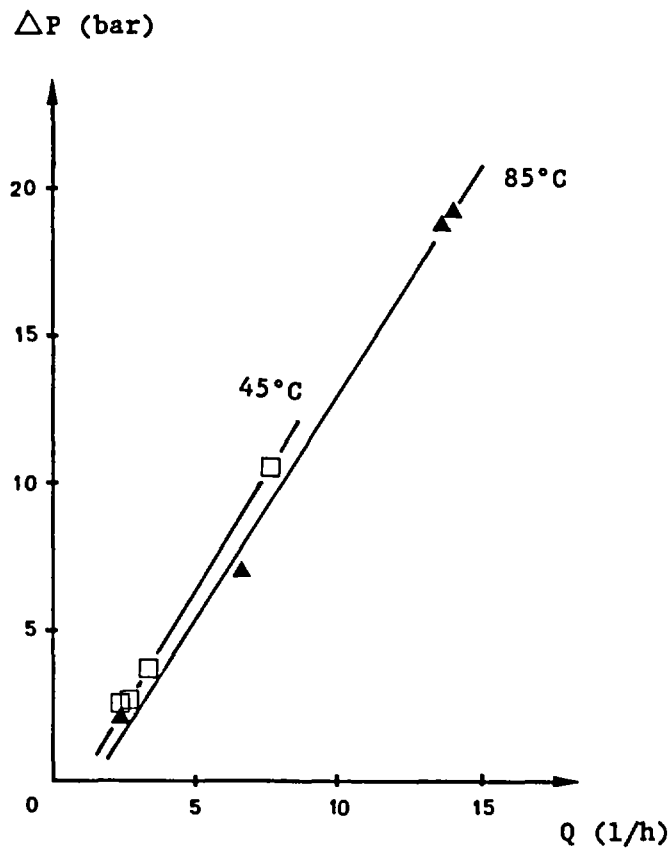


Figure 16 - Evolution de ΔP en fonction de Q à $T = 45$ et 85°C

La loi de Darcy nous permet d'écrire :

$$Q = KA \frac{\Delta h}{l}$$

avec

Q = débit (m^3s^{-1})

K = coefficient de perméabilité (ms^{-1})

A = section de la carotte (m^2)

Δh = perte de charge (m)

l = longueur de la carotte (m)

$$\text{Or, } \Delta h \approx \frac{\Delta P}{\rho g} \rightarrow Q = K \frac{A}{\rho g l} \Delta P$$

En admettant que $\Delta P = f(Q)$ soit linéaire, la valeur de la pente de la droite est inversement proportionnelle à K, soit :

$$K = cste \frac{1}{pente}$$

L'application numérique nous donne :

T(°C)	K(ms ⁻¹)
45	89.3.10 ⁻⁹
85	90,7.10 ⁻⁹

La valeur de K mesurée est quasiment constante, ce qui est anormal. En effet, la perméabilité K est une fonction de viscosité μ du fluide :

$$K = \frac{k\rho g}{\mu}$$

où k, perméabilité intrinsèque, est indépendante du fluide, et g est une constante.

Lorsque l'on fait varier la température, ρ/μ devrait varier également, étant donné que :

$$\rho = f(T, P, \text{taux de salinité})$$

$$\mu = f(T, P, \text{taux de salinité}).$$

Cette étude de la réponse de la carotte s'est effectuée après le traçage de celle-ci par l'iodure qui est un traceur très peu réactif. Elle ne devrait pas être affectée par l'opération qui l'a précédée. Par ailleurs, le caoutchouc constituant le manchon porte-carotte ne subit pas de déformations dues à la différence de température, aussi l'anomalie constatée ne peut pas être imputable à une modification des contraintes qu'il aurait exercé sur la carotte.

La discussion porte maintenant sur le type de comportement adopté par la carotte lorsqu'elle est percolée par des inhibiteurs.

B - Percolation par des amines

Comme précédemment, on procède à l'étude des paliers de débit. Les résultats sont regroupés en annexe V.

La figure 17 schématise la relation $\Delta P = f(Q)$ pour différentes concentrations en inhibiteurs de corrosion et pour les 2 températures 45 et 70°C.

On admet que ΔP varie linéairement en fonction de Q .

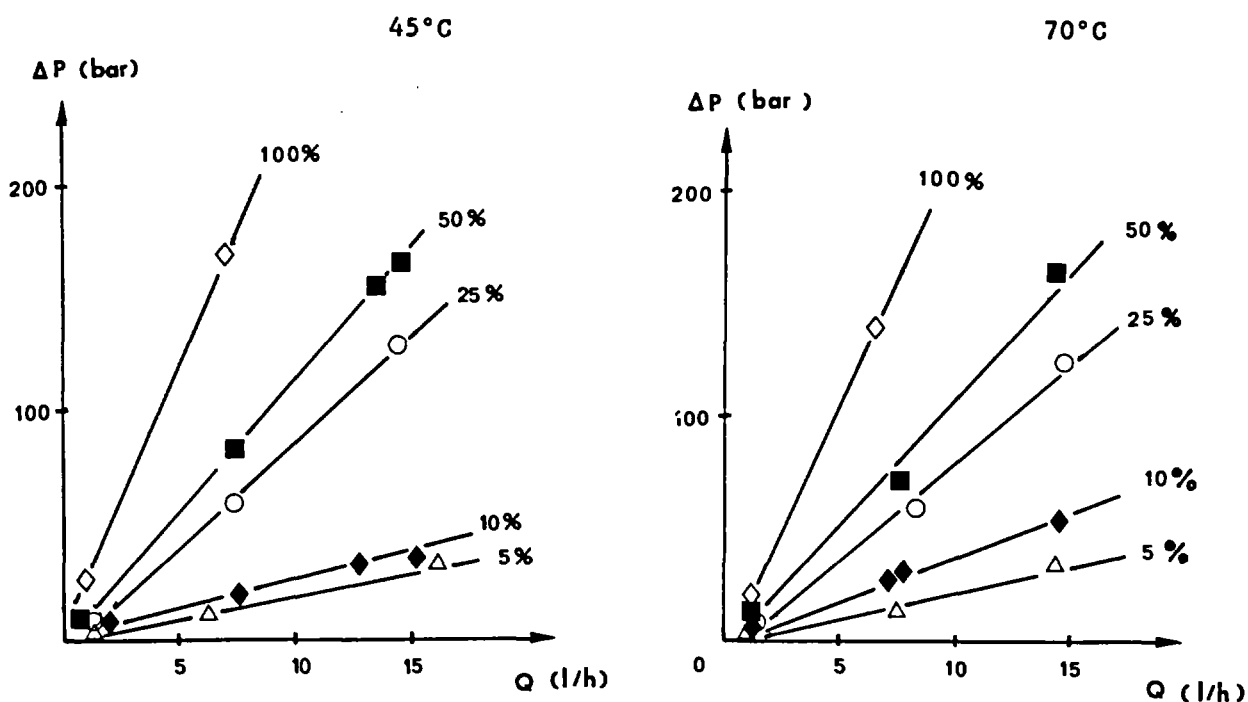


Figure 17 - Evolution de Q en fonction de ΔP à $T = 45^\circ\text{C}$ et 70°C

Quelle que soit la température opérée, 45 ou 70°C , on constate que plus la concentration en amines est élevée, plus la différence de pression amont-aval de la carotte augmente.

Comme $Q = K \frac{A}{\rho g l} \Delta P$ avec $K = \text{cste} \frac{1}{\text{pente}}$, les valeurs des pentes de ces différentes droites $\Delta P = f(Q)$ s'alignent suivant :

$$Y = 0,2141 C + 1,9715$$

pour $T = 45^\circ\text{C}$ avec un coefficient de régression linéaire de 0,9820 (figure 18). C est exprimée en % de C_{max} :

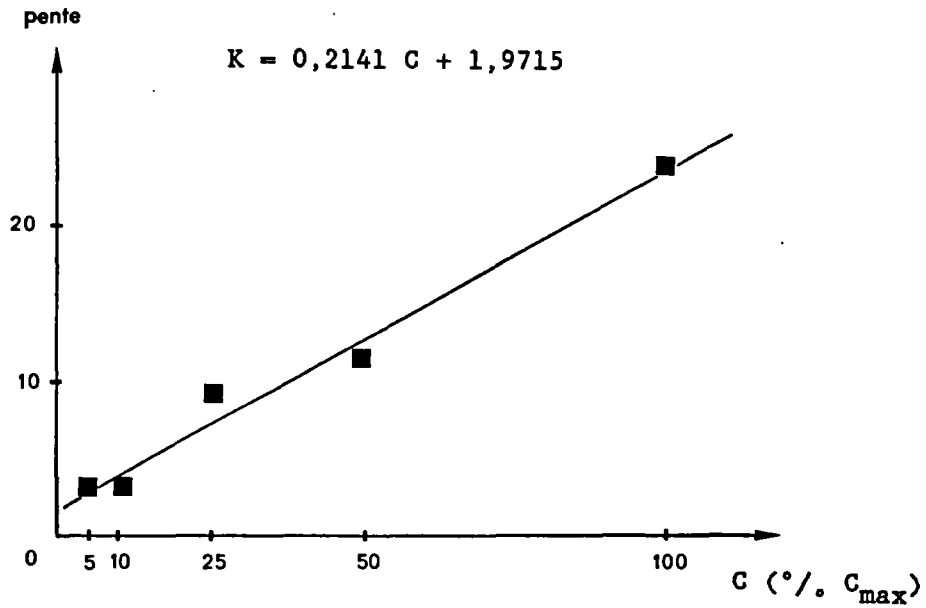


Figure 18 - Expression de la "penne" en fonction de la concentration en amines

L'application numérique nous permet d'écrire :

$$K = \frac{1,57 \cdot 10^{-6}}{0,2141 C + 1,9715}$$

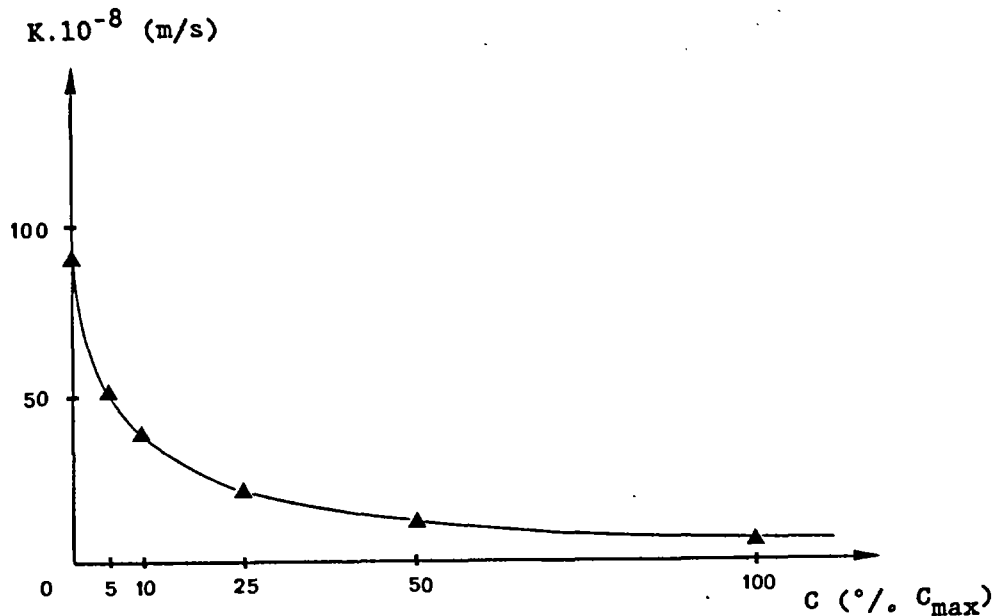


Figure 19 - Evolution de la perméabilité en fonction de la concentration en amines

Dans la figure 19, nous avons reporté les valeurs de la perméabilité de la carotte en fonction de la concentration en amines.

On remarque que la perméabilité décroît progressivement lorsque la concentration en amines augmente. D'une valeur initiale de $\sim 90.10^{-8} \text{ ms}^{-1}$, elle est pratiquement réduite de moitié lorsque la carotte n'a été percolée que par une concentration de 5% de C_{max} . Ce qui met en évidence l'ampleur du phénomène de colmatage qui sera justifié, par la suite, par l'examen de la carotte aux microscopes et par l'étude du relargage des amines.

En réalité, pour dire s'il s'agit effectivement de colmatage, il faudra calculer k (perméabilité intrinsèque) et non K , c'est-à-dire corriger les essais par la variation de la viscosité du fluide.

k est relié à K par :

$$k = \frac{K\mu}{\rho g}$$

Or, nous ne disposons pas des valeurs de la viscosité en fonction de la concentration en amines circulées.

Si les solutions d'amines diluées percolées au travers de la carotte au cours des essais effectués verront leur viscosité varier, k va donc varier et il y aura colmatage. Car, si k reste constant, ce que l'on observe est simplement une augmentation de la viscosité avec la concentration en amines.

C - Relargage des amines

Les résultats du dosage des amines à la sortie du percolateur sont donnés en annexe VI.

La figure 20 montre l'évolution de la concentration en amines en fonction du volume d'eau géothermale passée au travers de la carotte.

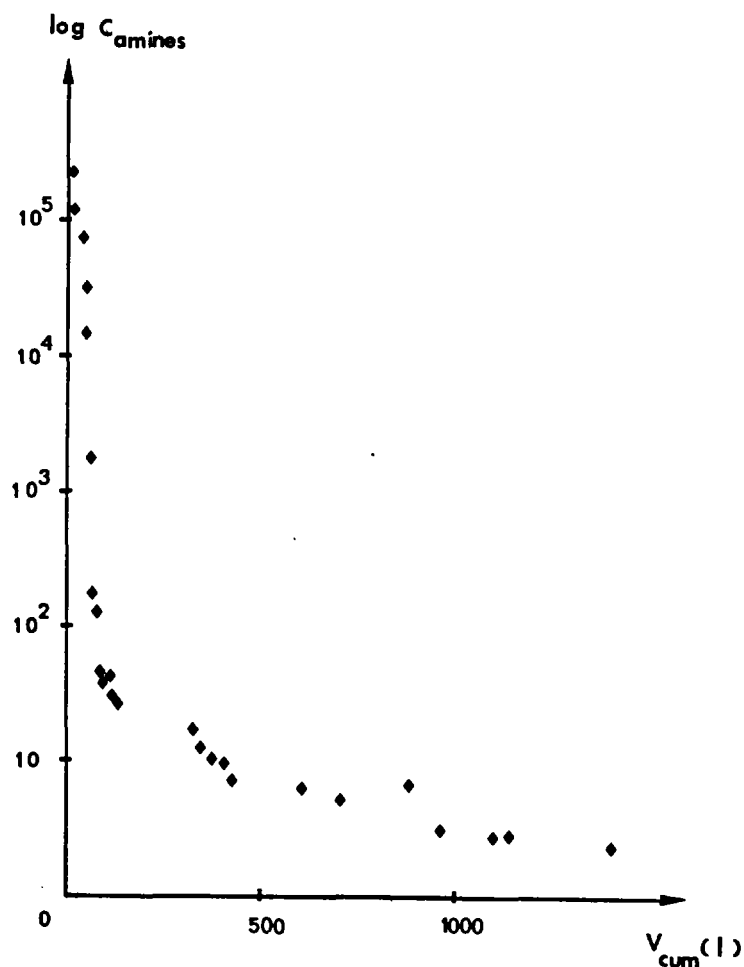


Figure 20 - Relargage des amines

On remarque qu'il faut au moins 1 400 l d'eau géothermale pour que la concentration en amines atteigne les 2 ppm à la sortie du percolateur. Cette valeur représente la quantité d'amines relarguées par la carotte et par les tuyauteries. Cependant, la réalisation d'une courbe "témoin" avec une saturation en inhibiteurs à 100 % de C_{max} manque pour pouvoir discerner la partie provenant réellement de la carotte.

Cet important volume d'eau indique d'ores et déjà une lenteur de la réponse de la carotte.

En outre, on s'aperçoit qu'en fin de relargage, la différence de pression amont-aval de la carotte atteint les 120 bars pour un débit de lessivage de l'ordre de 15 l/h (figure 21).

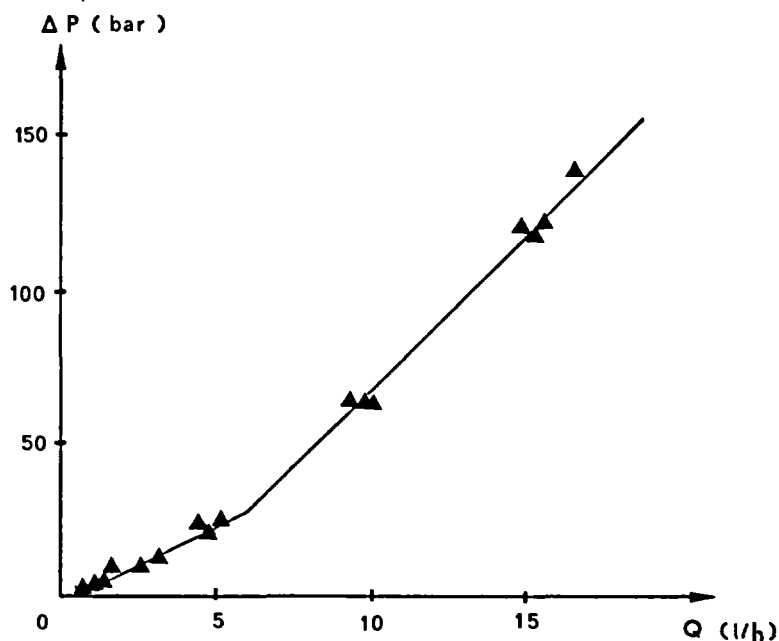


Figure 21 - Evolution de ΔP en fonction de Q en fin de relargage à $T = 45^{\circ}\text{C}$

Avec les résultats du tableau 5, cette importante pression est équivalente à celle observée lors de l'injection des amines à 25% de C_{max} pour une même température de 45°C et un débit de même ordre de grandeur.

C (% C_{max})	Q (l/h)	ΔP (bar)
5	14,64	42,26
10	15,12	65,50
25	14,52	127,02
50	14,40	167,50
100	6,96	172,14

Tableau 5: Variation de ΔP en fonction de la concentration en amines et du débit à $T = 45^{\circ}\text{C}$.

Une importante quantité d'amines demeure au sein de la carotte.

Cette valeur élevée de la pression existant en fin de relargage jointe au volume important nécessaire au lessivage de la carotte indique une tendance au colmatage de celle-ci.

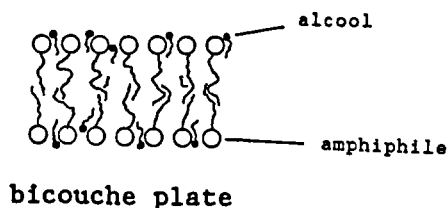
En effet, l'examen aux microscopes binoculaire (figure 22) et électronique à balayage de la carotte sous la face d'attaque par le fluide après percolation, révèle l'existence d'une phase visqueuse noirâtre à caractère organique qui diminue la porosité.

Du sulfure de fer sous forme de phase amorphe (figure 23) a été également mis en évidence, au MEB, sous la face d'attaque. Il semble que ce produit, combiné à des amines, soit responsable de l'apparition de la phase de colmatage.

On pourrait émettre une autre hypothèse sur l'origine du colmatage.

Par leur caractère de tensio-actif, les amines ont tendance à former des micelles et des hémi-micelles de structures sphérique et hémisphérique.

D'autre part, ces amines ont été préparées dans un solvant constitué d'eau et de glycol. Il se pourrait que ces molécules d'alcool, en s'orientant dans la même direction que les tensio-actifs, écartent les têtes et les queues des amphiphiles. Ils provoquent ainsi le gonflement des micelles qui finissent par s'aplatir. Des structures ovoïdes se forment, s'étalent de plus en plus pour donner naissance à des bicouches plates. L'empilement de ces bicouches plates pourrait être la constitution du gel noirâtre à caractère organique qui recouvre la porosité de la carotte.



IV.3 - CONCLUSIONS

Ces essais de percolation permettent de donner quelques premiers aperçus de la méthode "squeeze". Les tests d'injection et de relargage de l'inhibiteur NORUST 720 aboutissent à la constatation d'une modification du comportement de la carotte par un colmatage dû à l'existence d'une substance visqueuse noirâtre.

On pourrait envisager que du sulfure de fer, accroché à la queue des amphiphiles mis en évidence sous la face d'attaque de la carotte après percolation, soit responsable de ce colmatage.

Comme autre explication à la présence de cette substance, il se pourrait qu'une interaction amine-alcool provoque une phase lamellaire proche du gel, les solutions d'amines industrielles étant préparées avec un solvant alcool. Ce phénomène est envisageable mais il faudra rechercher un moyen de tester cette hypothèse.

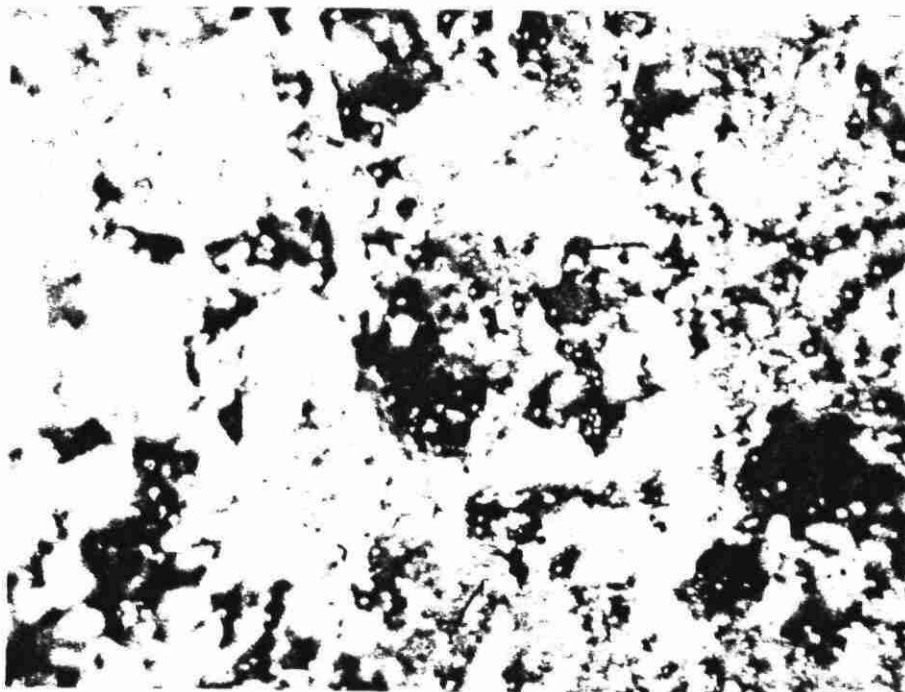


Figure 22 - Observation à la loupe binoculaire d'une section normale de la carotte ($\times 40$) à 3 cm sous la face d'attaque par le fluide et après percolation. Mise en évidence d'une phase visqueuse noire tapissant la macroporosité

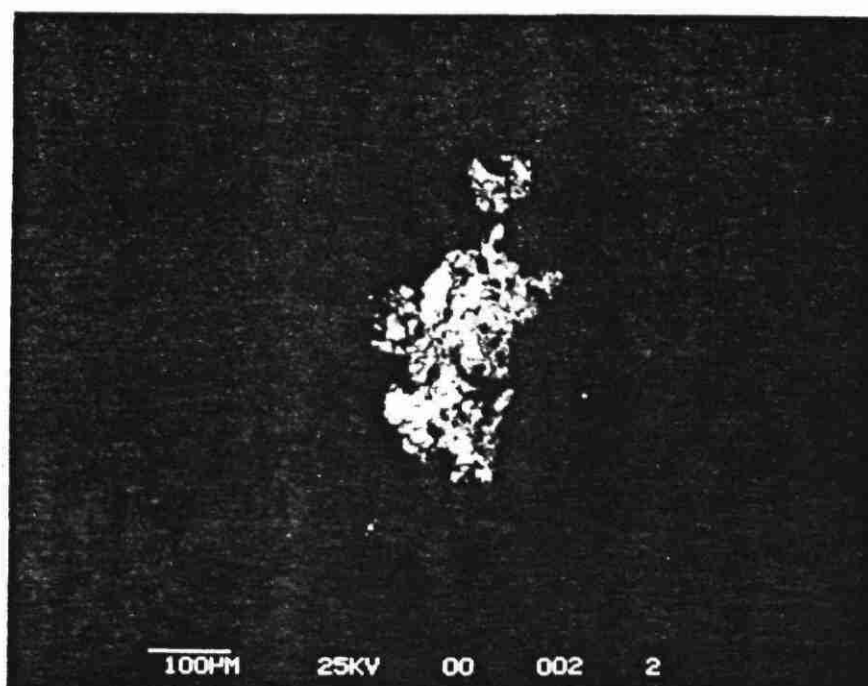


Figure 23 - Examens microscopiques de la carotte Photo MEB ($\times 60$). Coupe de la carotte à 1 cm sous la face d'attaque. Présence d'un amas de sulfure de fer

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Les différents tests effectués au cours de cette étude de faisabilité de la technique "squeeze" ont apporté d'importants résultats concernant le comportement des inhibiteurs de corrosion vis-à-vis de la roche-réservoir lorsqu'ils y sont massivement injectés.

Les essais au laboratoire sur un fluide en état statique ont montré une faible évolution du comportement des inhibiteurs de corrosion sur une durée de 40 jours. Ils ont permis toutefois de constater une très forte adsorption des 2 produits inhibiteurs testés, le NORUST 486 et le NORUST 720, sur des cuttings de Cachan. La désorption ne se manifeste, par conséquent, que très faiblement surtout pour le NORUST 720. Lors des expériences de vieillissement, par l'importance du caractère hydrophobe de son radical R, le NORUST 720 a tendance à s'adsorber sur les parois des pots en téflon. Par contre, il apparaît que le NORUST 486 dans de l'eau géothermale n'offre pratiquement aucune évolution.

Ces résultats sont corrélés avec ceux des essais sur le site de Cachan effectués sur un fluide en état dynamique. Les tests de percolation ont permis de détecter un colmatage de la carotte par une sorte de gel noirâtre, à caractère organique qui diminue la porosité.

Ce gel pourrait être le résultat d'une interaction amine-sulfure de fer favorisée au niveau des pores de la roche. Par la nature du solvant des amines, on pourrait également envisager une interaction amine-alcool qui serait responsable de la présence du gel.

A l'issue de ce programme, le NORUST 720 n'est donc pas conseillé pour ce type de traitement. Mais, ce travail ne concernait qu'un seul type de produit ; aussi dans le cadre d'une étude de faisabilité d'un essai en vraie grandeur du traitement "squeeze" par des inhibiteurs de corrosion, d'autres essais sur d'autres produits devront se poursuivre afin de tester l'efficacité du procédé.

ANNEXE I

GENERALITES SUR LA GEOTHERMIE

I - DESCRIPTION ET RESSOURCES GEOTHERMIQUES

1.1 - ENERGIE GEOTHERMIQUE

Le principe consiste en une extraction de la chaleur du sous-sol et de son utilisation en surface.

Dans les zones géologiquement calmes, comme en France, la chaleur naturelle de la terre, due aux très fortes radioactivités et à la chaleur contenues dans le noyau, s'accroît doucement avec la profondeur. On parle de gradient géothermique et celui-ci est de l'ordre de 3°C tous les 100 m.

Dans les zones géologiquement actives, des roches extrêmement chaudes sont amenées à de très faible distance de la surface, il y a dissipation d'énergie par convection dans les roches avoisinantes favorisant des gradients géothermiques élevés : 50°C par 100 m.

Ces deux situations influenceront sur la technologie et les coûts des installations.

Dans le premier cas, on devra forer jusqu'à 2000 m de profondeur pour trouver une température de 70°C, on parlera de géothermie basse enthalpie.

Dans le deuxième cas que l'on rencontre dans les régions à activité volcanique importante et surtout en bordure des plaques, on forera à des distances de 500 m à 2000 m pour rencontrer des températures de 250 à 300°C. On parlera alors de géothermie haute enthalpie.

L'existence de ces températures seules ne suffit pas à créer des conditions d'exploitation de cette chaleur, il faut encore la véhiculer à la surface. Un excellent transporteur de la chaleur se trouve être l'eau que l'on rencontre fréquemment en nappe souterraine, c'est elle que l'on devra amener en surface et qui transférera sa chaleur que l'on pourra alors utiliser.

Dans l'éventualité d'une absence de nappe souterraine à la bonne profondeur, on pourra artificiellement perméabiliser la roche et injecter de l'eau froide que l'on récupèrera une fois réchauffée.

1.2 - RESSOURCES GÉOTHERMIQUES EN FRANCE

Les principales ressources géothermiques en France sont de basse énergie (J. VARET, 1985) et sont essentiellement localisées dans les deux grands bassins sédimentaires : le Bassin parisien (figure 1) et le Bassin aquitain.

a) Bassin parisien

Nous décrivons ci-après les caractéristiques principales des aquifères les plus intéressants en partant de la surface, à Paris :

- L'Albien

Se trouvant à 740 m de profondeur, les sédiments de l'Albien, essentiellement sablo-argileux, fournissent des eaux douces à 28°C qui sont exploitées pour l'alimentation en eau potable.

- Le Néocomien

A 890 m de profondeur, le Néocomien constitué d'une alternance d'argile, de sable et de quelques lignites, contient une eau à 35°C. Le toit et le mur du réservoir sont constitués d'argiles et de sables du Barrémien et des calcaires et Dolomies du Purbeckien.

- Le Lusitanien

Le Lusitanien est constitué par des calcaires et des marnes. L'eau, à ce niveau, est salée et la température avoisine les 52°C. Etant aléatoire, la productivité de cet aquifère est très mal connue.

- Le Dogger

C'est dans les formations carbonatées du Jurassique moyen (Bajocien-Bathonien) qu'est localisé l'aquifère le plus exploité du Bassin parisien, le Dogger. Situé à 1525 m de profondeur, le réservoir est constitué de marnes du Callovien (toit) et d'Aalénien (mur) et produit une eau à 69,5°C (cas du doublet n° 2 de Cachan).

b) Bassin aquitain

De nombreux aquifères existent dans le Bassin aquitain, mais ils sont inégalement connus. Pratiquement, l'exploitation géothermique ne se réalise que sur les aquifères du Crétacé supérieur (principalement en région bordelaise) et de l'Eocène.

Remarquons que toutes les stations géothermiques d'Aquitaine fonctionnent en puits unique, alors que celles du bassin parisien fonctionnent en doublets.

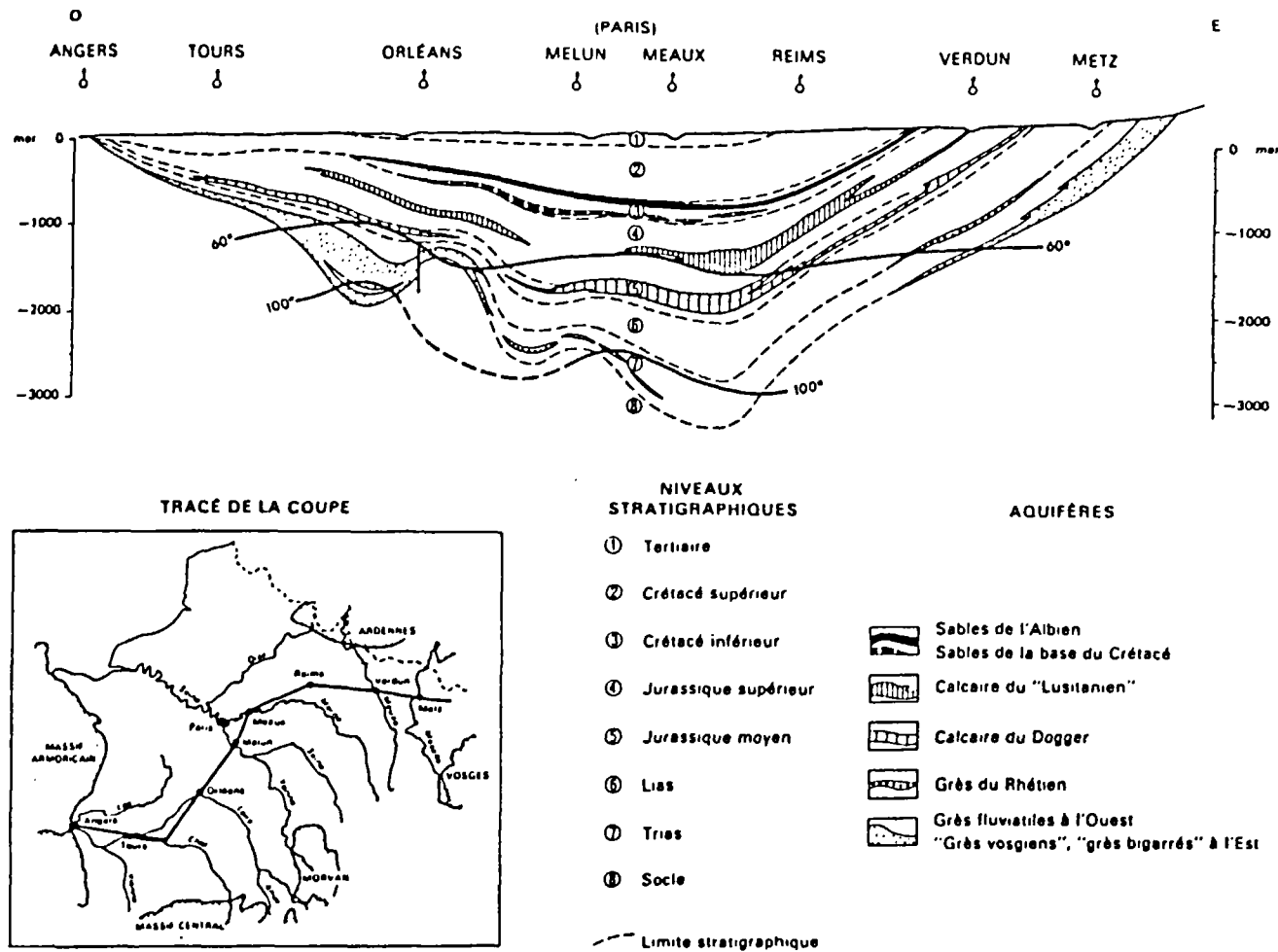


Figure 1 - Coupe schématique des aquifères profonds en Bassin parisien

I.2 - PRINCIPALES CARACTERISTIQUES D'UNE EXPLOITATION GEOTHERMIQUE : EXEMPLE DU DOUBLET N° 2 DE CACHAN

I.2.1 - Caractéristiques hydrogéologiques du réservoir (rapport SPEG 1984)

En plus des caractéristiques physiques du réservoir à savoir profondeur, pendage, structure, nature géologique, il faut noter également l'importance des caractéristiques hydrodynamiques car celles-ci conditionnent le débit exploitable :

- la porosité : $\omega = 14,5 \%$, c'est un paramètre qui intervient dans les calculs de transfert thermique pour déterminer l'espacement d'un doublet ;
- l'épaisseur productrice ou encore hauteur utile du réservoir : $e = 16,8 \text{ m}$, cf. tableau ci-dessous

Profondeur	Epaisseur	% de débit
1 643 - 1 643,5	0,5 m	7,5
1 664,5 - 1 665,5	1 m	3,8
1 667,5 - 1 674,5	7 m	51,9
1 676 - 1 677,5	1,5 m	1,1
1 681,5 - 1 684,5	3 m	11,9
1 686,5 - 1 690	3,5 m	12,5
1 692,5 - 1 693,5	1 m	1,3
Total soit	17,5 m 16,8 m verticaux	

Tableau I : Hauteur utile du réservoir (extrait du rapport SPEG, 1984)

- la perméabilité : $K = 1,19 \text{ Darcy (D)}$, ce paramètre traduit la facilité qu'a un fluide pour traverser un milieu sous l'action d'une différence de charge ;
- la transmissivité : $T = Kxe = 19,5 \text{ D.m}$. Il s'agit d'un paramètre fondamental dans la détermination de la productivité du réservoir, le débit que l'on pourra exploiter en dépend.

I.2.2 - Exploitation

A Cachan, en raison de la salinité non négligeable aux alentours de $16,5 \text{ g/l}$ (Tableau I, rapport SPEG, 1984), l'exploitation du fluide géothermique se fait selon la technique du doublet (fig. 2), constitué d'un puits de production et d'un puits d'injection.

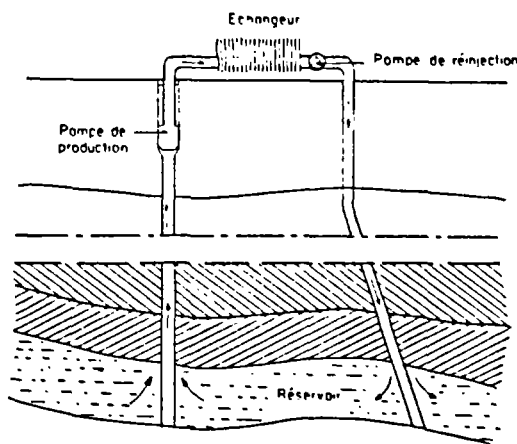


Figure 2 - Schéma d'un doublet géothermique

C'est cette salinité élevée qui impose, entre autres, la réinjection du fluide après prélèvement des calories afin d'éviter toute pollution.

Cations	mg/l	Anions	mg/l
Ca ⁺⁺	882	HCO ₃ ⁻	366
Mg ⁺⁺	172	Cl ⁻	9 305
NH ⁺	41,5	SO ₄ ⁼	698
Na ⁺	4 878	NO ₂ ⁻	0,02
K ⁺	99,5	NO ₃ ⁻	3,22
Fe ⁺⁺	0	F ⁻	4,17
Mn ⁺⁺	0,26		
Ba ⁺⁺	1,17		

Tableau II - Composition chimique de l'eau de Cachan (Rapport SPEG, 1984). La salinité totale est de 16,5 g/l.

Dans ce type d'exploitation, le fluide géothermique suit un circuit appelé boucle thermale (J. LEMALE & M. PIVIN, 1987) (fig. 3) constitué par :

- puits de production
- pompe de production
- échangeur de chaleur
- pompe d'injection
- puits d'injection.

Les avantages de l'exploitation de ce genre sont :

- comme on l'a déjà vu, il n'y a pas de rejet en surface du fluide géothermique, donc aucune pollution.

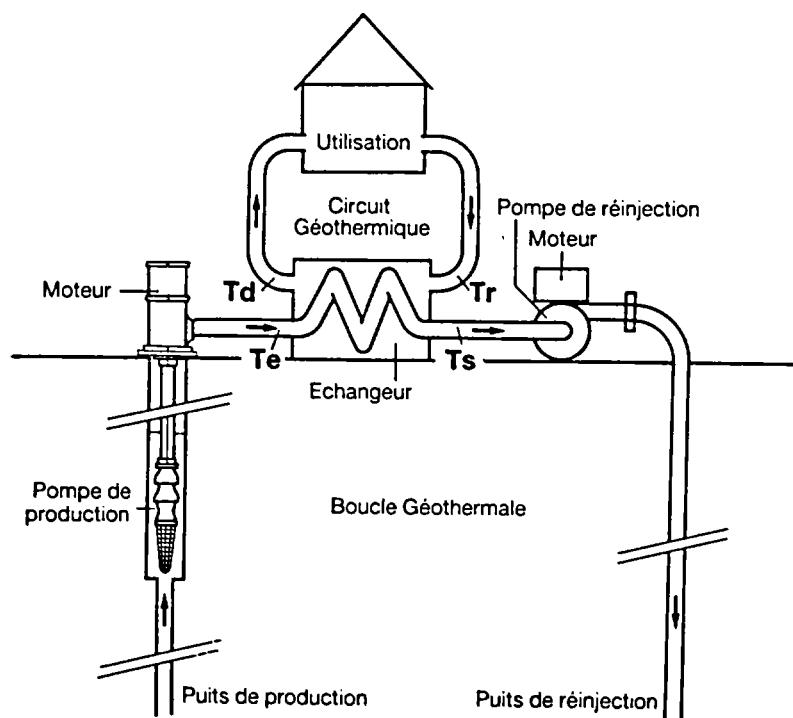


Figure 3 - Boucle thermique (d'après J. LEMALE & M. PIVIN, 1987)

Te = température du fluide géothermal à l'entrée de l'échangeur

Ts = Température du fluide géothermal à la sortie de l'échangeur

Td = Température de départ du réseau

Tr = Température de retour du réseau

- il n'y a pas de chute de pression dans le réservoir en cours d'exploitation donc possibilité d'exploitation intensive de la ressource.

Cependant, cela nécessite, d'une part, la réalisation de deux forages, l'investissement se trouve donc deux fois plus élevé, et d'autre part, le fonctionnement supplémentaire d'une pompe d'injection augmentant ainsi les coûts d'exploitation.

Par ailleurs, du fait de la réinjection du fluide, il se forme une bulle froide (J.M. COUDERT, R. FERRANDES, 1987) qui s'étend progressivement dans l'aquifère et finit par atteindre le puits de production. On appelle durée de vie du doublet, le temps que met ce front froid pour parvenir au puits de production dont la température chute environ de 2°C tous les 5 ans (fig. 4). En général, la durée de vie d'un doublet est estimée entre 20 et 30 ans.

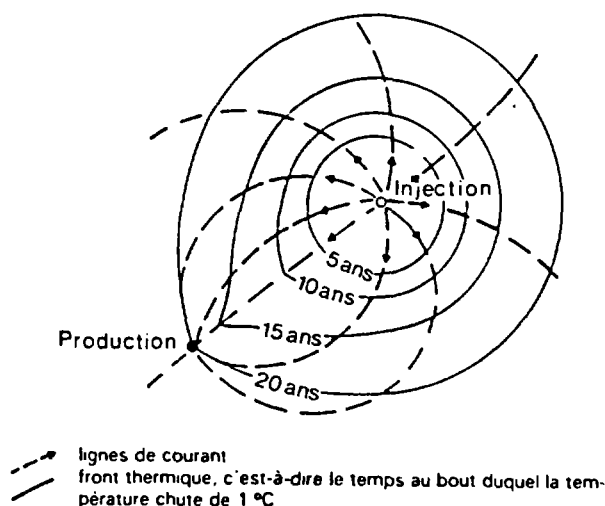


Figure 4 - Modélisation de la propagation du front thermique pour le calcul de l'écartement des forages dans un doublet géothermique
On suppose que le terrain est parfaitement homogène et isotrope dans toutes les directions. (D'après J.-M. COUDERT, R. FERRANDES, 1987).

1.2.3 - Forages

La réalisation d'un forage de géothermie est basée sur les techniques utilisées pour l'exploitation pétrolière.

Les procédés du forage (document AFME, 1983) sont du type Rotary (fig. 5).

L'outil de forage est fixé à l'extrémité du train de tiges entraîné en rotation depuis la surface, il broie les formations rencontrées au fur et à mesure de l'avancement. De la boue est injectée à l'intérieur des tiges, elle remonte les débris de forage en surface où ils sont séparés. Cette boue permet d'autre part le maintien de la pression sur les parois, pour éviter les éboulements et le refroidissement de l'outil.

Une fois le réservoir foré, on procède aux essais qui permettent de connaître :

- la température dans le réservoir qui, extrapolée, nous donne celle en tête de puits, environ 69,5°C pour Cachan.

- le potentiel du réservoir, à savoir : la pression de gisement qui est de 169 kgf/cm³ à - 1525 m (NGF), la perméabilité (1,19 D) et la hauteur utile (16,8 m).

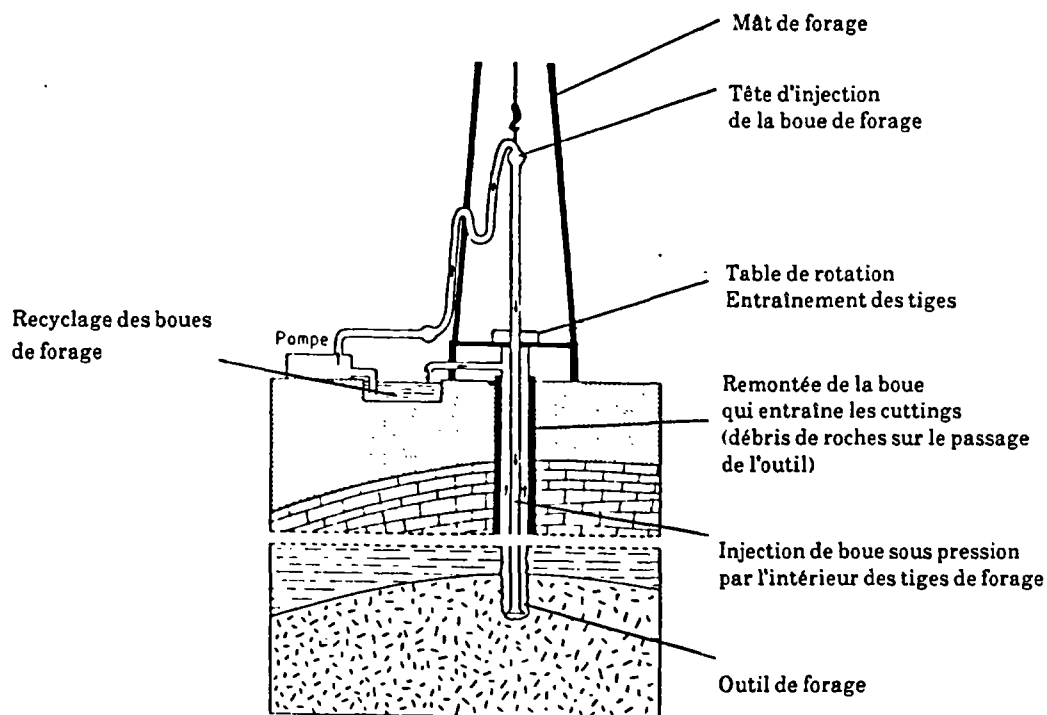


Figure 5 - Principe du forage Rotary (Document AFME, 1983)

1.2.4 - Pompes échangeurs

a) Les pompes de production

On obtient un débit artésien dans la majorité des sites, mais il est souvent jugé insuffisant. Aussi les pompes sont considérées comme utiles (J. DESLANDES, 1985) pour améliorer les débits qui se situent, en général, entre 150 et 250 m³/h.

b) Les échangeurs

Le transfert de chaleur entre le réseau géothermique et le réseau de distribution se fait au niveau des échangeurs sans qu'il y ait mélange des deux fluides.

On observe, cependant, un écart entre les températures à l'entrée de la boucle géothermique et à la sortie du circuit géothermique encore appelé pincement, un facteur qui traduit l'efficacité d'un échangeur : plus le pincement est faible, meilleur est le rendement.

Divers types d'échangeurs de chaleur existent : tubulaires, spirale, plaques et ce sont des échangeurs à plaques en titane qui sont utilisés à Cachan (fig. 6) en raison de la teneur relativement élevée en chlorures (M. MOREAU et F. MORAEL, 1985).

c) Les pompes de réinjection

Après passage dans l'échangeur, le fluide est réinjecté dans l'aquifère par l'intermédiaire d'une pompe qui porte la pression amont du fluide de quelques bars à une pression aval de quelques dizaines de bars permettant ainsi le refoulement total dans le sous-sol.

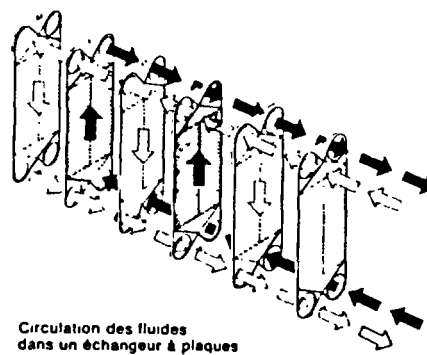
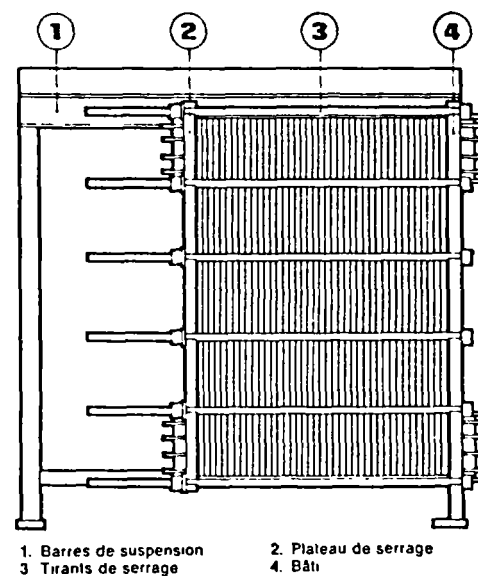


Figure 6 - Echangeur de chaleur à plaques (document AFME, 1983)

ANNEXE II

FICHES TECHNIQUES DES INHIBITEURS DE CORROSION TESTES

I - NORUST 486

D'aspect trouble, blanchâtre, il est constitué d'un mélange d'ammoniums quaternaires et de dérivés d'amines grasses. Il s'agit de tensio-actifs non ioniques et cationiques.

II - NORUST 720 (document CECA)

Cet inhibiteur de corrosion est constitué d'un mélange de diamines de coprah, d'ammoniums quaternaires dissous dans du glycol. Ce sont de longues molécules dont la chaîne hydrocarbonée varie de C₁₂ à C₂₀.

Caractéristiques de ce produit :

Aspect : limpide

Densité : 0,953

Viscosité : à 20°C, 69 cSt

à 50°C, 19 cSt

Point de congélation : - 6°C

Point d'éclair : 30°C

Soluble dans l'eau douce, dans l'alcool

Dispersible dans l'eau de mer

Insoluble dans les hydrocarbures

Caractère cationique

Propriété secondaire : bactéricide.

ANNEXE III

Vieillissement des produits inhibiteurs de corrosion dans de l'eau géothermale à 70°C

($c_{\text{initiale}} = 10 \text{ ppm}$)

Jours	$C_{\text{NORUST 486}}$ (ppm)		$C_{\text{NORUST 720}}$ (ppm)
	40 ml	20 ml	
0	10,0	10,0	10,0
1		10,5	
2		8,5	
3	10,3	3,5	6,5
10	9,7	9,8	4,1
11	10,9		5,6
13	10,4		7,3
14		8,8	
17		10,3	
18	10,2		7,1
20	11,0		6,1
24		10,1	
28	8,3		9,0
30		10,4	
32	5,9		6,0
35	6,5		7,5
42	6,1		5,6

ANNEXE IV

Interaction produits inhibiteurs - calcaire à 70°C
(C_{initiale} = 10 ppm)

Jours	C _{NORUST 486} (ppm)		C _{NORUST 720} (ppm)
	6,50 g cuttings	3,25 g cuttings	6,50 g cuttings
0	10,0	10,0	10,0
1		3,0	
2		0,0	
3	4,0	2,0	3,1
10	1,3	1,5	1,9
11	1,9		1,9
13	1,9		2,8
14		3,5	
17		2,0	
18	1,5		1,8
20	2,4		1,0
24		1,7	
28	1,0		3,3
30		2,8	
32	2,8		1,5
35	3,3		1,5
42	2,1		1,6

ANNEXE V

**ESSAIS DE ΔP AU COURS DE LA PERCOLATION
DE LA CAROTTE PAR DES AMINES**

Pour chaque concentration en amines percolées au travers de la carotte, le débit de circulation varie de 1 à 15 l/h. On note le ΔP qui en résulte à chacune de ces variations une fois que la carotte a été saturée à la concentration en amines voulue.

* Injection d'amines à 5% de C_{max} :

T(°C)	Q(l/h)	ΔP (bar)
45	1,10	1,35
	1,58	2,31
	7,20	13,34
	14,64	33,62
70	1,12	1,22
	7,56	14,55
	14,40	33,84

* Injection d'amines à 10% de C_{max} :

T(°C)	Q(l/h)	ΔP (bar)
45	1,28	2,26
	2,22	2,97
	7,44	21,83
	12,70	33,79
	15,12	33,80
70	1,34	2,48
	7,14	26,24
	7,80	29,12
	14,78	33,82

* Injection d'amines à 25% de C_{max} :

T(°C)	Q(l/h)	ΔP (bar)
45	1,30	5,97
	7,26	59,76
	14,47	132,71
70	1,15	5,10
	7,68	50,78
	14,88	126,38

* Injection d'amines à 50% de C_{max} :

T(°C)	Q(l/h)	ΔP (bar)
45	1,40	4,98
	7,32	82,70
	13,51	156,47
	14,40	165,16
70	1,35	8,65
	1,37	9,12
	7,44	70,22
	14,40	163,12

* Injection d'amines à 100% de C_{max} :

T(°C)	Q(l/h)	ΔP (bar)
45	0,94	26,48
	6,94	172,32
70	1,26	15,52
	6,42	144,56

ANNEXE VI

DOSAGE DES AMINES A LA SORTIE DU PERCOLATEUR

L'arrivée des amines au préleveur automatique s'effectue aux alentours de 2 h après leur injection dans le percolateur.

Les tableaux ci-après présentent les résultats du dosage des inhibiteurs relargués, V_{cum} étant le volume cumulé d'eau géothermale lors du lessivage de la carotte.

* Avec échantillonneur automatique :

c (ppm)	139 000	138 000	76 000	33 000
Vcum (l)	15,36	21,36	30,36	42,36

** Prélèvement manuel toutes les heures :

c (ppm)	V_{cum} (l)
16 500,0	48,42
1 790,0	54,36
180,0	65,70
131,0	77,28
46,5	91,23
39,9	101,23
42,9	111,96
30,0	123,72
27,0	135,36
16,8	325,44
17,8	331,22
12,5	342,74
12,0	354,30

c (ppm)	V_{cum} (l)
12,5	365,76
11,0	377,46
12,5	389,92
10,0	401,04
8,8	412,80
7,6	424,50
6,3	607,86
5,5	700,50
7,0	878,70
3,3	959,21
2,9	1 099,21
2,9	1 133,59
2,4	1 391,24
1,4	1 432,55

BIBLIOGRAPHIE

BRETTE G., GAUTIER G., LEMALE J. - Synthèse des audits des opérations de géothermie au Dogger du Bassin Parisien. Partie sous-sol - Ed. AFME, 31 p., 1988.

CARSLAW S.H., JAEGER J.C. - Conduction of heat in solids-Oxford at Clarenton Press, 510 p., 1959.

CHANTEREAU J. - Corrosion bactérienne. Bactéries de la corrosion - Ed. Techn. et Doc., 262 p., 1980.

COLIN F., JOURDAIN M.J. - Recherche d'une méthode instrumentale de numérotation des bactéries sulfato-réductrices pour le suivi de la corrosivité des eaux géothermales - Workshop CCE : Corrosion et entartrage dans les systèmes géothermaux, 17-18 Nov. 1986, Orléans.

CORSI R. - Scaling and corrosion in geothermal equipment : problems and preventive measures - Geothermic, vol. 15, n° 5/6, 1987.

COUDERT J.M., FERRANDES R. - Energie géothermique - Ed. Techniques de l'Ingénieur, 20 p., 1987.

DUPEYRAT M. - Cours Maîtrise de Chimie-Physique, Université P. et M. Curie, 1987.

DUPEYRAT M. - Etude de systèmes huile-solution aqueuse présentant de très faibles tensions interfaciales - DGRST 7470865, vol. 8, p. 1-16, 1976.

DUVAL C. - L'iode - Collection "que sais-je", Ed. PUF, 128 p., 1969.

FOUILLAC C. - Les traitements par additifs chimiques des phénomènes de corrosion et de dépôt - Géothermie Actualités, Vol. 5, n° 3, p. 35-38, 1987.

FOUILLAC C., ROQUE C. - Les dépôts dans la boucle géothermale - SNEC-GEP-ASTEO, Groupe de travail "Boucle Géothermale", 1987.

FUVELLE C. - Introduction à la corrosion. Formes et prévention - Ed. Cetim, 121 p., 1979.

Guide du maître d'ouvrage en géothermie, AFME, 1983.

GOUBERT L. - Communication personnelle, 1988.

GOYENECHÉ O., OUZOUNIAN G. - Etat de l'art de l'exploitation géothermique du Dogger du Bassin Parisien - Workshop CCE : Corrosion et entartrage dans les systèmes géothermaux, 17-18 nov. 1986, Orléans.

HONEGGER J.L., CRIAUD A., MENJOZ A., PROUST E. - Résultats des opérations récentes de reprise de puits en région parisienne - Workshop CCE : Corrosion et entartrage dans les systèmes géothermaux, 17-18 nov. 1986, Orléans.

LEMALE J., PIVIN M. - La filière géothermique. Premier bilan - AFME, 80 p., 1987.

LEVI J.D., BROWN J.L., HARDY J.A. - Microbial corrosion : the effect of sulfate reducing bacteria on mild steel - World Biotech'85, 1985.

de MARSILLY G. - Hydrogéologie quantitative - Ed. Masson, 216 p., 1981.

MENJOZ A., HONEGGER J.L. - Méthodologie et rôle des essais hydrodynamiques pour le diagnostic des phénomènes de corrosion - dépôt dans les systèmes géothermiques - Workshop CCE : Corrosion et entartrages dans les systèmes géothermaux, 17-18 nov. 1986, Orléans.

MOREAU M., MORAEL F. - Application des pompes à chaleur sur aquifères très basses températures - Colloque JIGA 85, p. 11-17, 1985.

Rapport de Géotherma - Action d'additifs chimiques sur la corrosion et les précipitations dans l'eau géothermale de Villiers-le-Bel / Gonesse - Nov. 1986.

Rapport de fin de sondage de SPEG - Forage géothermique de Cachan. Doublet Nord 1-1984.

Rapport mensuel n° 4 de SPEG - Essai pilote d'injection d'inhibiteur de corrosion. Injection au niveau de la pompe d'exhaure par coil tubing inox - Mars Avril 1988.

Réservoir du Dogger - Rapport annuel BRGM, 1984.

TRABANELLI G. - Corrosion inhibitors - Chemical industries Dekker, p. 119-163, 1987.

VARET J. - Les ressources géothermiques françaises. Perspective européenne - Colloque JIGA 85, p. 67-75, 1985.

WRANGLER G. - An introduction to corrosion and protection of metals - Ed. Chapman and Hall, 288 p., 1985.

