

*République Algérienne Démocratique et Populaire*  
*Ministère de l'Enseignement Supérieur Et de La Recherche Scientifique*



*Université de Ghardaïa*

N° d'ordre :  
N° de série :

Faculté des Sciences et Technologies  
Département des Sciences et Technologie

**Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de**

**MASTER**

**Domaine : *Sciences et Technologies***

**Filière : Génie des procédés**

**Spécialité : Génie Chimique**

**Par : Moussa CHEBIHI**

**Thème**

**STIMULATION DES PUIITS PETROLIER  
PAR L'UTILISATION DES ACIDES**

**Soutenu publiquement le : 13/09/2018**

**Devant le jury :**

**Boumediene LADJAL**

MAA

Univ. Ghardaïa

**Président**

**Salah AGOUN**

MAA

Univ. Ghardaïa

**Examineur**

**Abderrahmane BELLAOUAR**

MCA

Univ. Ghardaïa

**Encadreur**

**Année universitaire: 2017/2018**

<b>List des abréviations.....</b>	<b>I</b>
<b>Liste des figures.....</b>	<b>II</b>
<b>Liste des tableaux.....</b>	<b>III</b>
<b>Introduction Générale .....</b>	<b>1</b>

### **Chapitre I : GENERALITES SUR LE CHAMP DE HASSI MESSAOUD**

I. Présentation du champ de Hassi Messaoud.....	2
I.1.Introduction.....	2
I.2.Historique du champ.....	2
I.3.Description du réservoir .....	3
I.4. Caractéristiques pétro physiques moyenne du réservoir .....	4
I.5. Caractéristiques des fluides .....	4
I.5.1. Les caractéristiques des huiles .....	4
I.5.2. Les caractéristiques de gaz associé.....	5
I. 6. Les problèmes d'exploitation et les solutions qui existent dans le champ de HMD .....	5

### **Chapitre II : LES ENDOMMAGEMENTS ET STIMULATION DES PUITES**

#### **PETROLIERS**

I- Les endommagements.....	7
I.1. Définition .....	7
I.2. Notion du skin (coefficient d'endommagement) .....	7
I.3. Localisation des endommagements .....	8
1. Au fond du puits.....	8
2. Aux abords des puits.....	8
I.4. Les cause d'endommagement .....	9
I.5. Origine des endommagements .....	9
1. Endommagements dû à la formation.....	9
2. Endommagement dû aux opérations sur puits .....	11
3. Endommagement dû aux perforations .....	12
4. Invasion du filtrat de ciment .....	12
5. Endommagement dû à la stimulation .....	12
6. Endommagement dû à l'injection d'eau .....	12
II- La stimulation des réservoirs .....	13
II.1. Introduction.....	13

II.2. Différents types de stimulation .....	14
1. Fracturation hydraulique .....	14
2. Fracturation à l'acide .....	14
3. Acidification .....	14
4. Lavage aux solvants.....	14

### **Chapitre 03 : L'ACIDIFICATION**

Introduction.....	16
I. Les techniques d'acidification .....	16
I.1. Le Pickling .....	16
I.2. Le pré-flush .....	17
I.3. La stimulation acide .....	17
I.4. L'over-flush .....	17
II. Les additifs .....	18
II.1. Les inhibiteurs de corrosion .....	18
II.1.1. Types d'inhibiteurs .....	20
II.1.2. Facteurs influant sur l'efficacité d'inhibiteur de corrosion.....	22
II.2. Agent de Contrôle du fer.....	22
II.3 Les agents tensioactifs (surfactants) .....	23
II.4. Les antisludge agents .....	27
II.5. Les agents de diversion.....	27
II.6. Les solvants mutuels .....	28

### **Chapitre 04: CHIMIE D'ACIDIFICATION DANS LES ROCHES**

I. Les roches carbonatées .....	29
I.1. Introduction .....	29
I.2. Caractéristiques des roches carbonatées .....	29
I.3. Acidification des roches carbonatées avec l'acide hydrochlorique .....	29
I.4. Autres formulations utilisées pour l'acidification des roches carbonatées.....	31
I.4.1 Les acides organiques .....	31
I.4.2 Les émulsions .....	32
I.4.3 Traitements spéciaux .....	32
I.5. Facteurs influant sur la réaction acide/roche .....	33
I.5.1 Température .....	33
I.5.2 La Pression .....	33

I.5.3 La Concentration .....	33
I.5.4 La vitesse d'écoulement .....	34
II. Les Roches Gréseuses .....	34
II.1 Introduction .....	34
II.2. Les fluides de traitement .....	35
II.2.1 l'acide chlorhydrique (HCl) .....	35
II.2.2 L'acide hydrofluorique(HF) .....	36
II.3. Nouvelles formulations acidifiantes pour traiter les roches gréseuses .....	37
II.3.1 Acide fluoroborique (HBF <sub>4</sub> ) .....	37
II.3.2 Mud acide alcoolique .....	38
II.3.3 Mud acide avec chlorure d'aluminium .....	38
II.3.4 Mud acide organique .....	39

### **Chapitre 05: TEST DE LABORATOIRE**

Introduction .....	40
I. Préparation de solution acide .....	40
I.1. Détermination du volume d'acide pur .....	40
I.2. Détermination du volume de fluide .....	40
I.3. Procédure de préparation de solution acide .....	40
II. Test D'émulsion .....	41
II.1. Le Procédure du test .....	41
III. Test d'anti Sludge .....	42
III.1: Objectif du test .....	42
III.2: Procédure du test .....	42
IV. Test de corrosion .....	43
IV.1. Objectif du test .....	43
IV.2. Préparation du coupon .....	43

### **Chapitre 06: Partie Expérimentale**

I. Test d'émulsion et Sludge .....	45
II. Test de Corrosion .....	49
<b>Conclusion Générale</b> .....	54

Annexe

**Liste des abréviations:**

HMD: Hassi Messaoud.

K: La perméabilité

$\Phi$  : La porosité

Swi : La saturation

Vsh : Volume d'argile

md : méli-darcy

Rs : Rapport de solution

stm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> : Standard m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>

API: American Petroleum Institut.

GOR: Gas Oil Ratio (Rapport gaz/huile).

WOR: Water Oil Ratio (Rapport eau/huile).

Cp: Centipoise.

BHST: Bottom Hole Static Temperature (Temperature de fond Statique).

SG: Specific Gravity.

lb: Pounds (livres) 1lb = 0.4535kg

gal: gallon; 1gal = 3.785litres

NI-18: NOWMCO Inhibitor

NIC-01: NOWMCO Iron Control

NIC-02: NOWMCO Iron Control

NDE-11: NOWMCO De-emulsifier

NSA-1: NOWMCO Surfactant Agent

ASA-5: Anti Sludge Agent

H032: HCl 32%

## **LISTE DES FIGURES**

<b><u>Figure I-1:</u></b> Situation géographique du champ de Hassi Messaoud.....	3
<b><u>Figure II-1:</u></b> Localisation des endommagements.....	8
<b><u>Figure II-2:</u></b> Diffèrent types de Stimulation.....	15
<b><u>Figure III-1:</u></b> La composition d'une surface de métal.....	19
<b><u>Figure III-2:</u></b> La composition des surfactant dipolaire.....	24
<b><u>Figure III-3 :</u></b> Différentes structure des tensioactifs cationiques.....	25
<b><u>FigureVI-01:</u></b> Effet de changement de concentration de désémulsifiant sur l'émulsion acide/ huile.....	48

## **LISTE DES TABLEAUX**

<b><u>Tableau I-1:</u></b> Caractéristiques pétro-physiques moyenne du champ de Hassi Messaoud.....	4
<b><u>Tableau III-1</u></b> Efficacité des inhibiteurs de corrosion à haute température avec 15% HCL.....	21
<b><u>Tableau IV-1 :</u></b> Quantités de sous-produits créés par la réaction de 15% de HCl et de calcaire.....	31
<b><u>Tableau IV-2:</u></b> Temps de protection maximum pour différents acides et températures.....	31
<b><u>Tableau VI-1:</u></b> Formulation de 15% acide sans [NDE-11].....	45
<b><u>Tableau VI-2:</u></b> Formulation de 15% acide avec 0.2% de [NDE-11].....	46
<b><u>Tableau VI-3:</u></b> Formulation de 15% acide avec 0.5% de [NDE-11].....	46
<b><u>Tableau VI-4:</u></b> Résultats obtenus pour différents concentration de [NDE-11].....	47
<b><u>Tableau VI-5:</u></b> Etat de séparation entre acide et l'huile après 1 et 60 minutes.....	47
<b><u>Tableau VI-6:</u></b> Résultats de Test de Sludge.....	48
<b><u>Tableau VI-7:</u></b> Formulation de 15% acide sans [NI-18].....	49
<b><u>Tableau VI-8:</u></b> Résultat du test de corrosion sans [NI-18].....	49
<b><u>Tableau VI-9:</u></b> Formulation de 15% acide avec 0.4% de [NI-18].....	50
<b><u>Tableau VI-10:</u></b> Résultat du test de corrosion avec 0.4% de [NI-18].....	50
<b><u>Tableau VI-11:</u></b> Formulation de 15% acide avec 0.6% de [NI-18].....	51
<b><u>Tableau VI-12:</u></b> Résultat du test de corrosion avec 0.6% de [NI-18].....	51
<b><u>Tableau VI-13:</u></b> Formulation de 15% acide avec 0.8% de [NI-18].....	52
<b><u>Tableau VI-14:</u></b> Résultat du test de corrosion avec 0.8% de [NI-18].....	52

# ***Introduction Générale***



## **Introduction Générale:**

L'exploitation des gisements de pétrole nécessite des investissements très coûteux qui, en plus des dépenses liées à l'exploitation, consistent essentiellement en l'exploration, forages, équipements de puits et installations de surface.

Le gisement, tout spécialement, fait l'objet d'une attention particulière dans le but de lui assurer une durée de vie la plus longue possible, avec une productivité économiquement acceptable et de bonnes perspectives de récupérations secondaire et tertiaire.

Les opérateurs pétroliers ont utilisé un traitement acide (acidification) pour améliorer la productivité des puits pendant près de 120 ans. L'acidification précède toutes les autres techniques de stimulation des puits, y compris la fracturation hydraulique qui n'a pas été développée avant la fin des années 1940. Cependant, jusqu'au début des années 1930, l'utilisation d'acidifiant était limitée par l'absence d'inhibiteurs efficaces de corrosion acide pour protéger les tubulaires en acier dans les puits et les équipements de surface. Avec le développement d'inhibiteurs de corrosion, l'utilisation et le développement ultérieur du traitement acide des puits de pétrole et de gaz ont proliféré, conduisant à la mise en place de l'industrie des services de stimulation de puits. Aujourd'hui, l'acidification est l'un des plus largement des moyens utilisés et efficaces mis à la disposition des opérateurs pétroliers et gaziers pour améliorer la productivité des puits. L'acidification est couramment effectuée sur de nouveaux puits pour maximiser leur productivité initiale et sur des puits vieillissants pour restaurer la productivité et maximiser la récupération des ressources énergétiques.

L'acidification est un processus chimique qui dissout une substance indésirable dans la formation, les tubulaires et les équipements de surface. Dans le cas du traitement des dommages de formation, l'acide élimine les particules qui se rétrécissent, les dépôts calcaires et les minéraux dans le réservoir ou dans le voisinage immédiat de puits. La solution acide retient la substance dissoute dans la solution jusqu'à ce qu'elle soit retirée du système de puits ou placée à une distance sûre de la formation, puis le puits peut produire à son potentiel naturel. La productivité résultera à moins que les dommages de formation ne se produisent réellement.

Lorsqu'une fracture est créée au cours d'une opération d'acidification dans les réservoirs, une augmentation de la capacité peut résulter de la gravure acide des faces de la fracture. De grandes augmentations de la productivité sont possibles en créant un chemin de passage très conducteur à travers la formation.

***Chapitre I:***  
***Généralités sur le***  
***champ de HMID***

## **I- Présentation du champ de Hassi Messaoud**

### **I.1. Introduction:**

Le gisement de Hassi Messaoud est l'un des plus grands et des plus complexes gisements du monde. Durant l'histoire géologique, ce gisement a subi une évolution tectonique intense lors de son enfouissement jusqu'à ce que le gisement a pris la forme actuelle. Ces événements peuvent améliorer les paramètres pétro physiques (fracturation naturelle, la dissolution etc.....) comme ils peuvent les réduire (réduction de la porosité, la cimentation des grains, la création de matrices de petits grains, la création des barrières imperméable etc....).

Ce champ s'étend sur une superficie voisine de 2500 km<sup>2</sup>. Découvert en 1956 et mis en production généralisée en 1958, le gisement de Hassi Messaoud continue, après plus de 50 ans, de fournir à l'Algérie cette ressource naturelle qu'est le pétrole brut. Des investissements importants ont été réalisés et d'autres le seront dans le futur pour extraire le maximum de pétrole et augmenter ainsi la récupération finale. [3]

### **I.2. Historique du champ:**

Le gisement de Hassi Messaoud a été découvert le 16 janvier 1956 par le premier forage MD1 implanté suite à une campagne sismique réfraction non loin du puits chamelier de Hassi Messaoud.

Le 15 juin de cette même année, ce forage a découvert à 3338 mètres de profondeur de l'huile dans les grès du Cambrien.

En mai 1957 et à 7 km au Nord-Ouest de MD1, le forage OM1 foré par la C.F.P.A confirmait l'existence d'une quantité très importante d'huile dans les grès du Cambrien.

Le gisement fut donc couvert par deux concessions distinctes :

- Au Nord la Compagnie Française de Pétrole d'Algérie (C.F.P.A).
- Au sud la Société Nationale de Recherche Pétrolière en Algérie (SN.REPAL). [3]

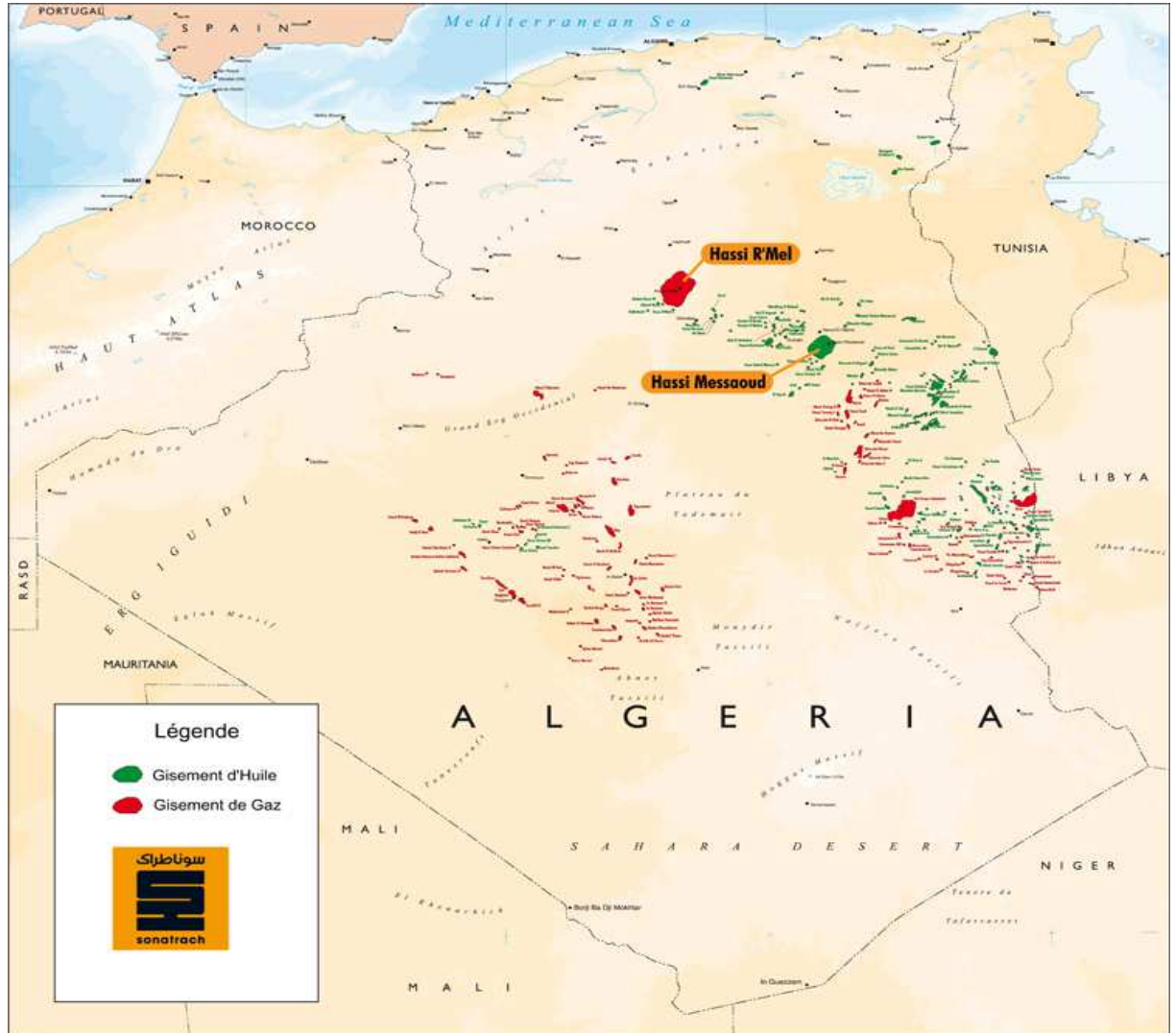


Figure I-1: Situation géographique du champ de Hassi Messaoud.

### I.3. Description du réservoir:

Le gisement de Hassi Messaoud est à une profondeur qui varie entre 3100 et 3380 m. Son épaisseur va jusqu'à 200 m, il comprend trois réservoirs gréseux d'âge Cambrien, reposants directement sur le socle granitique. Il est représenté par une série gréseuse dont l'érosion poste paléozoïque affecte une partie dans le centre du champ. Il se subdivise de haut en bas de :

- Ri : Zone isométrique dont l'épaisseur est de 45 m essentiellement quartzite à grains fins et à tigillites. Elle correspond au drain D5.
- Ra : Zone anisométrique dont l'épaisseur moyenne est de 120 m environ, composée de grès à ciment silico-argileux de grains moyens à grossiers. Il est subdivisé en drains respectivement de bas en haut : D1, ID, D2, D3, D4.
- R2 : Série gréseuse à ciment argileux, d'une épaisseur moyenne de 80 m.
- R3 : D'une hauteur d'environ 300 m, c'est une série gréseuse très grossière à microconglomératique, très argileuse reposant sur le socle granitique qui a été rencontré à une profondeur inférieure à 4000 m, c'est un granite porphyroïde rose. Il se divise en deux sous niveaux ; le R2c et le R2ab. [3]

#### I.4. Caractéristiques pétro physiques moyenne du réservoir:

Les caractéristiques pétro-physiques moyenne du réservoir cambrien sont indiquées dans le tableau suivant :

Tableau I-1: Caractéristiques pétro-physiques moyenne du champ de Hassi Messaoud;

Reservoir	Kmin (md)	Kmoy (md)	Kmax (md)	$\Phi$ min (%)	$\Phi$ moy (%)	$\Phi$ max (%)	Swi (%)	Vsh moy (%)
Ri	0.3	1	2	6	7	8	17	15
Ra	2	15	100	6	8	10	10	7
R2	1	2.5	7	-	10	-	17	20
R3		<1			0.11		0.17	30

#### I.5. Caractéristiques des fluides:

L'huile a des propriétés variables selon les régions. A l'Est le point de bulle peut atteindre 200 kg /cm<sup>2</sup> pour un rapport de dissolution de gaz Rs égal à 240 stm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>. A l'Ouest il peut descendre jusqu'un 140 kg /cm<sup>2</sup> pour un rapport de dissolution de gaz égal à 160 stm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>.

##### I.5.1. Les caractéristiques des huiles

- L'huile est légère de densité 0,8 (API = 45.4) ;
- La pression de gisement est variable de 120 à 400 kg/cm<sup>2</sup> ;
- La température est de l'ordre de 118°C ;

- Le GOR est de 219 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> sauf pour les puits en percée de gaz où le GOR peut atteindre 800 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> et plus (cas d'OML 63 et OML 633) ;
- La porosité est faible en moyenne : 5 à 10% ;
- La perméabilité est assez faible : 2 à 100 md ;
- La viscosité est de 0,2 cp ;
- Le facteur de volume est de 1,7 ;
- Un point de bulle de 160 kg/cm<sup>2</sup>. [3]

### **I. 5.2 Les caractéristiques de gaz associé**

- Viscosité de gaz est 0.02 cp ;
- La compressibilité est de 0.8 bar<sup>-1</sup>. [3]

## **I. 6. Les problèmes d'exploitation et les solutions qui existent dans le champ de Hassi Messaoud:**

Le champ de Hassi Messaoud présente des problèmes de dépôts d'asphaltes et de dépôt de sels. Ces dépôts entraînent des bouchages et diminuent fortement la productivité des puits.

### **A. Dépôts de sel :**

La présence d'eau produite avec une forte salinité et le changement de la température et la pression sont les principales causes de dépôt de sel. La solution adoptée de ce dépôt est l'injection d'eau pour lavage. [3]

### **B. Dépôts des sulfates de Barium (BaSO<sub>4</sub>) :**

Il survient en raison de l'incompatibilité entre les eaux de formation et l'eau d'injection ou l'eau de lavage, on peut le prévenir par l'injection d'anti-dépôt (AD32), ou faire appel au Coiled Tubing avec Skil Blaster (produit sable et gel). [3]

### **C. Migration des fines :**

Ces particules provoquant l'endommagement et qui proviennent d'habitude du réservoir, peuvent se déplacer et migrer avec la production du fluide et boucher les abords du puits causant ainsi une réduction de la production.[3]

**D. Dépôts organiques :**

Pour lesquels on distingue deux catégories :

**➤ Dépôts des paraffines :**

Ils apparaissent le plus souvent en tête de puits. Leur formation est en général liée à une baisse de la température ; par exemple, lorsque des fluides injectés sont à une température inférieure à celle au fond du puits. La solution pratiquée est le nettoyage avec reforma. [3]

**➤ Dépôts d'asphaltènes :**

Très fréquent dans les zones 1A, 1B, 1C et 23. Typiquement, les dépôts d'asphaltènes sont dans le tubing, sur liner crépiné, au niveau des perforations ainsi que la formation. La solution est le nettoyage avec reforma.

Ces facteurs rendent le développement et l'exploitation du champ très compliqués. [3]

***Chapitre II:***  
***Les endommagements***  
***et stimulation des puits***  
***Pétroliers***



## I- Les endommagements

### I.1. Définition :

L'endommagement représente toutes les incrustations ça soient minérales ou organiques pouvant altérer la perméabilité naturelle par leur déposition à l'intérieur du réservoir ou en obturant les perforations voir même le tubing de production.

Cet endommagement peut être localisé dans les différentes parties du cheminement de l'effluent, allant du réservoir jusqu'en surface.

On définit l'endommagement comme étant l'augmentation de la chute de pression aux abords du puits ; et définit comme étant un obstacle empêchant l'écoulement des fluides du réservoir vers le puits.

La mise en évidence d'un colmatage se fait par la constatation d'une baisse de température, de pression et de débit. Il s'exprime par la baisse de l'index de productivité et par l'effet de skin lorsque celui-ci est positif. [7]

### I.2. Notion du skin (coefficient d'endommagement) :

Le skin caractérise à l'échelle du réservoir la « connexion » entre le puits et le réservoir. Cette donnée est essentielle à la fois pour l'opérateur qui cherche à définir une procédure de stimulation, et pour l'ingénieur réservoir qui cherche à modéliser le champ pétrolier et simuler sa production. [2]

Van Everdingen et Hurst, 1949 ont introduit la notion de skin en définissant la chute de pression induite par l'endommagement ( $\Delta P_s$ ) de la manière suivante: [2]

$$\Delta P_s = \frac{q\mu}{2\pi kh} S \dots \dots \dots (1)$$

$q$ = le débit entre le puits et la formation,

$k$  = la perméabilité initiale de la formation,

$\mu$ = la viscosité,

$h$  = la hauteur de puits dans lequel l'écoulement se produit,

$S$  = le skin.

-  $S > 0$  si la couche près du puits est colmatée (perte de charge additionnelle)

-  $S < 0$  si la couche près du puits est améliorée.

### I.3. Localisation des endommagements :

#### 1. Au fond du puits :

Généralement, on trouve des dépôts constitués par des sédiments d'origine diverses (particules issues de la formation, produits de corrosion des équipements) ou des précipités (sels, paraffines, asphaltènes). [5]

#### 2. Aux abords des puits:

**Cake externe :** le cake est formé de particules solide minérales ou organiques déposées lors du forage sur la paroi du trou, consolide les parois du puits, réduit l'infiltration de la boue dans la formation. Son élimination se fait mécaniquement par grattage ou chimiquement par lavage aux solvants ou aux acides. [5]

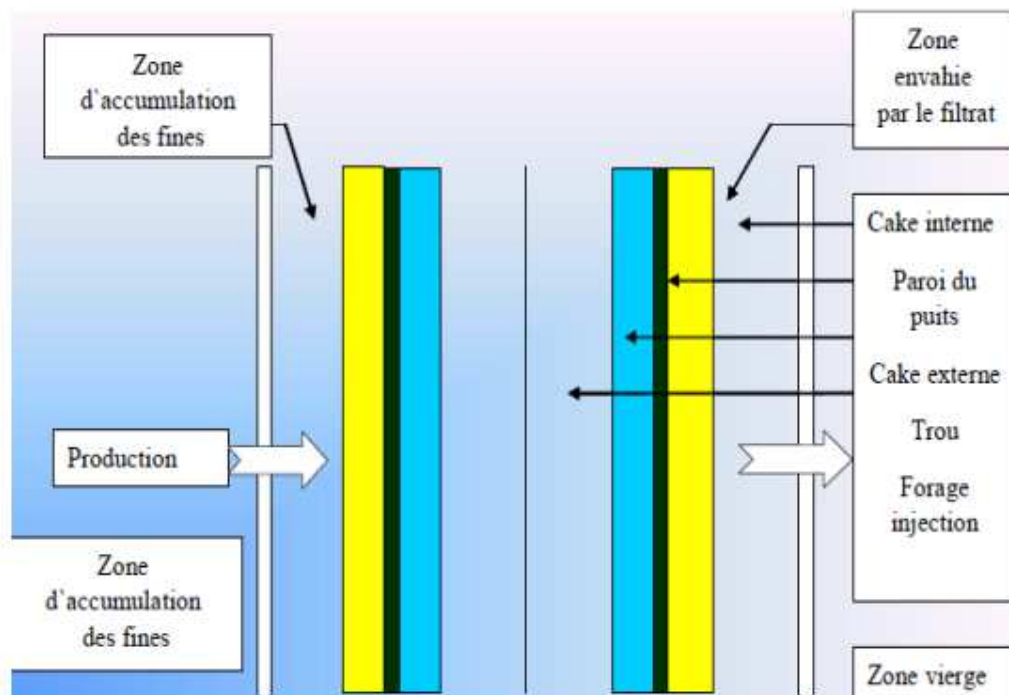


Figure II-1: Localisation des endommagements

**Cake interne** : est constitué par de fines particules solides provenant de la boue, du ciment et des fluides de complétion, se localise dans une très mince couronne aux abords immédiats du puits et bloque les pores, rendant le milieu peu perméable. [5]

**La zone envahie** : au-delà du cake interne se trouve la zone envahie par les filtrats de la boue et du ciment, qui vont modifier l'environnement naturel du milieu poreux. On peut ainsi observer :

- ❖ Changement de la mouillabilité ;
- ❖ Formation d'émulsions ;
- ❖ Gonflement et ou délitage des argiles ;
- ❖ Précipitations diverses (minérale et parfois organiques) en cas d'incompatibilité d'un filtrat avec les fluide en place. [5]

#### **I.4. Les cause d'endommagement :**

L'endommagement d'une formation peut revêtir plusieurs formes dont on citera :

- Un aspect mécanique dû aux particules solides ayant pénétré dans la formation (particules provenant de la formation elle-même, particules introduites et transportées par l'invasion des fluides étrangers lors de diverse opérations effectuées dans le puits).
- Un aspect physico-chimique dû à l'action du filtrat sur la formation elle-même et/ou sur les effluents qui y sont contenus.
- Un aspect organique dû à l'action du filtrat, ou du HCl lors des traitements sur les fractions lourdes de certains bruts. [7]

#### **I.5. Origine des endommagements :**

Le diagnostic de l'origine et de type de l'endommagement est vitale pour le choix d'un bon traitement, plusieurs causes sont à l'origine de l'endommagement empêchant ainsi les puits de produire avec un potentiel optimum. [7]

Ces facteurs peuvent être soit apparentés à la production même, soit aux opérations Work – over, snubbing et les opérations de forage.

#### **1. Endommagements dû à la formation :**

Cet endommagement est la cause principale d'abaissement de la productivité des puits. Il est caractérisé par deux importants paramètres, sa composition et sa localisation.

La maîtrise de ces derniers représente la clé de la réussite d'un traitement par acidification ; par le choix des fluides appropriés et les méthodes de placement. [7]

Dans le domaine pétrolier on retrouve plusieurs types d'endommagements plus ou moins difficile à enlever par le procédé d'acidification, parmi les quel nous citerons :

**a. Dépôts de sel :**

Le changement de température et de pression associé à la production, engendre la précipitation de sels des fluides de formation richement salés. Ce genre de précipitation cause un endommagement de la matrice et un bouchage des perforations voir même du tubing de production.

Les dépôts de sel, peuvent être facilement dissous par l'injection d'eau douce à travers un concentrique ; mais cette eau incompatible avec l'eau de la formation peut engendrer la formation d'un autre type de dépôts, qui est le BaSO<sub>4</sub> (sulfates de Baryum).[7]

**b. dépôts organiques (asphaltènes) :**

Les dépôts d'asphaltènes cause un problème de production très sérieux, Ces dépôts se localisent dans le tubing les crépines, au niveau des perforations et dans a formation.

Bien que les mécanismes de déposition des asphaltènes soient nombreux, les facteurs suivants sont mis en évidence par les experts pour expliquer cette floculation :

Les asphaltènes peuvent se déposer partout (matrice, perforations, tubing) à cause du changement des conditions thermodynamiques (température ou/et pression) ;

Le mouvement de l'huile dans la matrice durant la production peut créer un champ électrique qui dépend de son débit d'écoulement, Ce genre de champ peut activer l'entassement des asphaltènes. [7]

**c. dépôts des paraffines :**

Contrairement aux asphaltènes, la précipitation des paraffines est favorable quand il y a une baisse de pression et de température durant la production. Ils sont plus probables de se déposer dans le tubing. [7]

**d. Dépôts des sulfates :**

Les sulfates sont des dépôts difficiles à enlever chimiquement. Ils se forment principalement à cause de l'incompatibilité entre les eaux d'injection, soit pour adoucissement des puits salés ou pour le maintien de pression, et l'eau de formation, Ils peuvent être présents

dans le tubing, dans les perforations et même dans la formation. Les dépôts de sulfates les plus courants sont : BaSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub>, SrSO<sub>4</sub>. [7]

#### **e. Migration des fines :**

Les particules endommageantes qui viennent d'habitude du réservoir, peuvent déplacer et migrer avec la production du fluide et boucher les abords du puits causant ainsi une réduction de la production. [7]

#### **f. Gonflement des argiles :**

Les gonflements des argiles est un autre type d'endommagement. Ce dernier est dû à l'invasion du filtrat à base d'eau des forages, Work-over et les fluides de complétion, Ce qui peut troubler l'équilibre entre l'eau de formation et les argiles, qui se gonflent et réduisent ainsi sévèrement la perméabilité. [7]

### **2. Endommagement dû aux opérations sur puits:**

Pour des normes de sécurité les opérations de forage, work-over et parfois de snubbing sont exécutées et tuant le puits et ceci en utilisant une boue à base d'huile qui peut provoquer un endommagement sévère :

#### **a. Le colmatage de perforation :**

Au cours des opérations de Work-Over, un filtre cake se forme toujours dans les perforations. [7]

#### **b. Changement de mouillabilité :**

La mouillabilité est l'aptitude des parois à être recouverte préférentiellement d'un film d'huile ou d'eau. Les solvants et les tensioactifs présents surtout dans le filtrat des boues à émulsion inverse (utilisés pour prévenir la formation de Sludge ou d'émulsion) peuvent altérer la mouillabilité de la roche, la formation devient donc mouillable à l'huile ce qui diminue la perméabilité relative à l'huile. [7]

#### **c. Water Block :**

Le phénomène de water Blocking peut être défini comme un obstacle au flux des fluides de réservoir et il est causé par l'augmentation de l'eau aux abords du puits ainsi cette augmentation se traduit par une baisse de perméabilité relative à l'huile ou gaz.

Il se traduit par suite de l'invasion de la boue dans la formation au cours du forage ou pendant les travaux chantier (work Over, Snubbing) ou bien pendant la production avec WOR élevé, le water block a autant de chances de se produire que :

- La perméabilité de la couche est plus faible ;
- La pression de la couche est moins élevée.

Un water block est traité généralement par la réduction des tensions entre les phases, l'utilisation des tensioactifs permet de réduire les tensions inter faciales (water/oil) et l'utilisation des acides alcooliques permet de réduire par conséquent les tensions superficielles (water/gaz). [7]

#### **d. Formation d'une émulsion :**

Une émulsion est le résultat d'un mélange intime entre deux fluides non miscibles, à savoir ici:

- L'eau de filtrat de boue avec le brut de réservoir;
- Le filtrat d'une boue à l'huile avec l'eau de réservoir.

Une émulsion est caractérisée par leur forte viscosité. Elle peut même réduire considérablement la productivité des puits qui lui est inversement proportionnelle. Elle peut être dissociée par l'injection des agents tensioactifs afin de diminuer leur tension interfaciale et de la casser. [4]

### **3. Endommagement dû aux perforations :**

La plupart des opérations de perforation sont en over –balance ce qui conduit à la formation d'un filtrat de cake dans les tunnels de perforation causant ainsi un skin et une baisse de pression aux abords des puits. [7]

### **4. Invasion du filtrat de ciment :**

Durant la cimentations du liner, le filtrat de ciment peut envahir la matrice causant ainsi un endommagement. [7]

### **5. Endommagement dû à la stimulation :**

Dans le cas d'une acidification, l'endommagement est causé par des réactions secondaires si l'acide utilisé n'est pas évacué à temps (très rapidement).

Après une fracturation hydraulique, la fracture soutenue peut être bouchée partiellement par le fluide transportant les agents de soutènement (gel de frac). [7]

### **6. Endommagement dû à l'injection d'eau :**

- Saturation en eau aux abords du puits si le débit d'injection n'est pas bien contrôlé (water block).

- Blocage par des dépôts de sulfates (scale) du à l'incompatibilité de l'eau d'injection et celle de la formation. [7]

## **II- La stimulation des réservoirs**

### **II.1. Introduction**

On appelle stimulation tout traitement mécanique ou chimique tendant soit à restaurer la productivité d'un puits, qui au départ était très bon producteur ou bien, à améliorer l'indice de productivité ou d'injectivité jugé insuffisant. Elle permet donc d'augmenter la vitesse de récupération des réserves mais non pas les réserves récupérables.

L'objectif principal de la stimulation est d'accroître la productivité d'un puits, en remédiant l'endommagement à proximité de la paroi du puits ou par la création d'une structure de grande conductivité dans la formation (fracture soutenue).

Avant d'entreprendre un traitement de stimulation, il est primordial de bien localiser la nature du problème de manière à choisir le type de traitement qui peut effectivement remédier à la situation.

L'effet recherché d'une stimulation est soit :

- La restauration d'une formation endommagée par le forage (ciment, boue), ou endommagement engendré au cours de la complétion, d'exploitation, de traitement matriciels, ou au cours des opérations de (work-over et de snubbing).
- La modification des caractéristiques pétro physiques de réservoir (on cherche à augmenter la perméabilité, soit au voisinage de puits, soit plus loin dans la formation)

Le but final est d'accroître le potentiel des puits et dans le cas favorable d'augmenter la récupération finale et d'améliorer d'une façon considérable la productivité ou l'injectivité d'un puits, en agissant sur la facteur principal qui est la perméabilité. [7]

## **II.2. Différents types de stimulation**

La stimulation peut être subdivisée en quatre (04) catégories :

### **1. Fracturation hydraulique :**

La fracturation hydraulique est une opération qui consiste à créer après rupture de la roche un drain perméable s'étendant le plus loin possible dans la formation de manière à faciliter l'écoulement vers le fond du puits. La fracturation de la formation est obtenue par l'application d'une pression supérieure à la contrainte minimale. [7]

### **2. Fracturation à l'acide :**

Le fluide de fracturation est un acide injecté à une grande pression, ce qui va créer une fracture.

L'acide dissout de façon non uniforme les façons de fracture créant ainsi des golfs de dissolution, ce qui augmentera la porosité et par conséquent la perméabilité

### **3. Acidification :**

Une acidification est un traitement de matrice c'est-à-dire un traitement réalisé à une pression inférieure à la pression de fracturation au cours duquel l'acide est injecté dans la formation pour améliorer la productivité et /ou l'injectivité du puits.

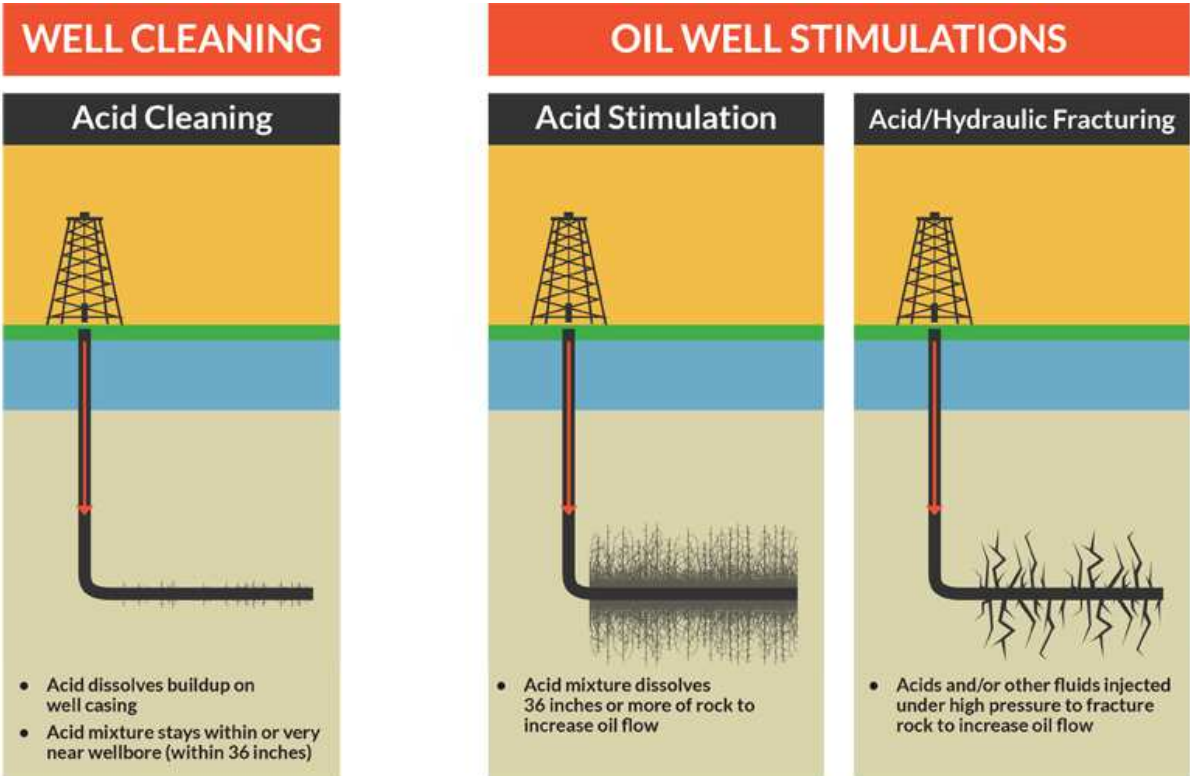
Ce procédé s'applique principalement au cas où il s'agit de restaurer la perméabilité aux abords du puits. On distingue :

- ❖ L'acidification matricielle simple qui consiste à traiter toute la matrice.
- ❖ L'acidification sélective qui consiste à traiter la matrice zone par zone.

### **4. Lavage aux solvants :**

L'endommagement du puits peut être causé par les émulsions de l'huile et de l'eau ou bien par des dépôts de paraffines, qui peuvent être éliminé par l'injection d'un solvant organique ou d'une tensio-actif.[7]





Graphics are not to scale.

Figure II-2: Diffèrent types de Stimulation

***Chapitre III:  
L'acidification***

## Introduction:

Des techniques de stimulation du puits sont régulièrement appliquées pour améliorer la productivité et maximiser la récupération des puits de pétrole et de gaz. L'une de ces techniques est l'acidification de la matrice qui est probablement la tâche la plus largement exécutée en raison de son faible coût par rapport à la fracturation hydraulique, et convient à l'amélioration de la production et à la restauration de la perméabilité initiale dans les puits endommagés.

L'acidification consiste à injecter des solutions acides mélangées avec des additifs, selon qu'elle vise à restituer à la roche ses caractéristiques initiales ou à les améliorer. En fait, ce procédé s'applique principalement au cas où il s'agit de restaurer la perméabilité aux abords de puits en éliminant le colmatage.

Les acides utilisés dans l'acidification sont les acides forts (HCl), les acides faibles, les acides gélifiés, en mousse, en émulsion, ...).

### I- Les techniques d'acidification

La procédure classique d'un traitement acide d'un puits se déroule en quatre étapes :

#### I.1 Le Pickling :

L'un des premiers points à traiter lorsque les traitements matriciels est le Pickling de tubage (nettoyage). Cette étape peut avoir un impact significatif sur le succès des traitements. Les tubulaires, quelle que soit leur nouveauté, ont de l'entartrage, de la rouille et d'autres débris qui résultent de la manipulation, de l'installation et de la production et qui peuvent être traités par les solvants et l'acide injectés dans le puits.

Typiquement, un petit traitement contenant des étapes de solvant et d'acide améliorera complètement, les problèmes associés aux débris tubulaires.

Le processus de Pickling doit être inclus dans la procédure et le temps alloués à l'exécution du travail. Le but du processus de Pickling est de:

- Enlever la rouille, les oxydes de fer et le tartre.
- Dissoudre les films huileux et la pâte à tuyaux qui pourraient obstruer l'équipement de fond de trou et les perforations
- Limiter la quantité de fer qui pénètre dans la formation et entre en contact avec le pétrole brut. [1]

### **I.2 Le pré-flush:**

Sert à nettoyer les dépôts à la surface du puits en injectant de l'acide chlorhydrique à 3-5% accompagné de solvant aromatique. [2]

### **I.3 La stimulation acide:**

On utilise en général, de l'acide chlorhydrique à 15%. On peut utiliser de l'acide à 28% uniquement pour des roches très perméables, car il y a un risque d'émulsion, de formation de sludge où bien sous certaines conditions de précipitations insolubles. [2]

### **I.4 L'over-flush:**

L'over-flush ou poste flush est une partie importante dans la réussite d'une opération d'acidification. L'over-flush plusieurs objectifs:

- Déplacer l'acide de boue non réagi dans la formation.
- Eloigner les produits de réaction d'acide de boue du puits de forage.
- Eliminer les problèmes de perméabilité relative à l'huile et à l'humidité causés par certains inhibiteurs de corrosion. [1]

Il est parfois nécessaire de retarder l'attaque de l'acide sur la roche ou de limiter les flux latéraux dans les wormholes afin d'en augmenter la longueur. Pour cela, plusieurs techniques existent :

- a) La réaction peut être retardée physiquement en augmentant la diffusion de l'acide vers la surface des pores. Pour cela, l'acide est injecté sous forme de mousse, d'émulsion ou bien de gel. [2]
- b) On injecte des surfactants avec l'acide afin de recouvrir la surface des pores, bloquant ainsi temporairement leur dissolution.
- c) L'ajout d'acide organique ou de produit de réaction organique permet également de retarder l'attaque acide.
- d) On peut ajouter également du CO<sub>2</sub> qui refroidit l'HCl et change l'équilibre de la réaction. [2]

## **II- Les additifs:**

Un additif est un matériau mélangé avec l'acide pour modifier son comportement. Parce que l'acide est si naturellement corrosif, le développement d'un additif pour réduire l'attaque acide sur les tuyaux en acier était la première condition pour réussir l'acidification. Le développement d'un inhibiteur de corrosion approprié a commencé l'industrie des services d'acidification en 1932. Des essais complets et l'application d'inhibiteurs de corrosion sont encore nécessaires pour réussir l'acidification. De nombreux additifs acides sont disponibles, mais ceux qui sont habituellement nécessaires sont les inhibiteurs de corrosion, les surfactants et les agents de contrôle du fer. Tous les autres additifs sont facultatifs et ne doivent pas être utilisés à moins que des conditions de puits spécifiques ne dictent leur utilisation et aient été soigneusement testés pour la compatibilité avec les fluides de formation et les additifs nécessaires. [11]

Les additifs les plus utilisés sont:

- Les inhibiteurs de corrosion
- Agents de contrôle du fer
- Les agents tensioactifs (surfactants)
- Les antisludge agents
- Les agents de diversion
- Les solvants mutuels

### **II.1. Les inhibiteurs de corrosion:**

Par nature de son adsorption sur des surfaces solides, l'inhibiteur de corrosion est un agent tensioactif ayant un but unique: protéger le tuyau plutôt que de changer le comportement de l'acide dans la formation.

Les inhibiteurs de corrosion n'arrêtent pas la corrosion; ils réduisent considérablement la vitesse de réaction de l'acide avec l'acier. Une sélection et une application appropriées des inhibiteurs de corrosion réduisent également les piqûres (la tendance de l'acide à corroder ou à dissoudre le métal profondément dans des sites spécifiques).

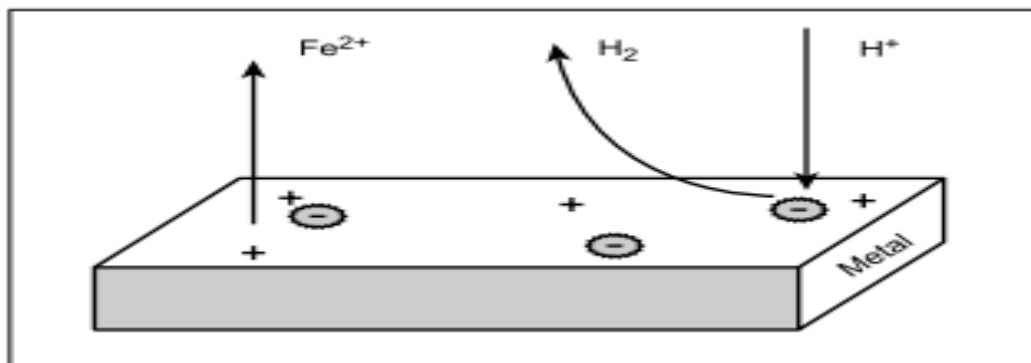
Les inhibiteurs de corrosion sont des agents cationiques et des agents d'humidification d'huile. C'est le mécanisme par lequel ils adsorbent sur une surface

métallique et forment un film huileux pour protéger le fer de l'exposition à l'acide. L'étalement et le mouillage se produisent également dans la formation, en particulier sur les minéraux argileux. Pour compenser cela, d'autres additifs, tels que des tensioactifs et des solvants mutuels, sont utilisés pour restaurer l'humidité de l'eau et maximiser la perméabilité à l'huile.

La corrosion par piqûres est très préjudiciable à l'intégrité du tuyau. Les raisons de la piqûre sont une dégradation de l'inhibiteur avec le temps et la température, un inhibiteur insuffisant pour les conditions du puits de forage et des impuretés métalliques dans le tuyau. [11]

#### ❖ Corrosion des métaux:

Toute surface métallique est un composite d'électrodes électriquement court-circuitées à travers le corps du métal lui-même (figure III-1). Tant que le métal reste sec, les courants locaux et la corrosion ne sont pas observés. Cependant, lors de l'exposition du métal à des solutions aqueuses de sel, d'alcali ou d'acide, les cellules à action locale sont capables de fonctionner, entraînant une conversion chimique du métal en produits de corrosion. [1]

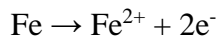


*Figure III-1:* La composition d'une surface de métal; [1]

### ❖ Corrosion acide sur l'acier:

Toutes les solutions acides non inhibées corrodent l'acier. L'attaque de l'acide sur l'acier se produit à travers les ions hydrogène dissociés dans la solution acide. Ceci entraîne l'oxydation et la dissolution du fer aux sites anodiques sur les surfaces métalliques, ainsi que la réduction des ions hydrogène et la formation d'hydrogène sur les sites cathodiques.

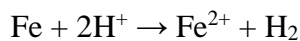
Les équations pour une réaction anodique (oxydation):



Et une réaction cathodique (réduction):



Peuvent être combinés pour montrer la réaction globale:



### **II.1.1. Types d'inhibiteurs:**

Les deux principaux types d'inhibiteur de corrosion sont:

- Les inhibiteurs inorganiques
- Les inhibiteurs organiques

#### • Inhibiteurs de corrosion inorganiques

Cette classe d'inhibiteurs comprend les sels de zinc, nickel, cuivre, arsenic, antimoine et divers autres les métaux. Parmi ceux-ci, les plus utilisés sont les composés d'arsenic.

Le placage diminue le taux d'échange d'ions d'hydrogène, car le sulfure de fer qui se forme entre l'acier et l'acide agit comme une barrière. Il y a un processus dynamique dans lequel l'acide réagit avec sulfure de fer, plutôt que le métal.

Certains avantages des inhibiteurs inorganiques :

- Travaillent efficacement à des températures élevées pendant une longue durée de contact;
- Sont moins cher que les inhibiteurs organiques.

Les inconvénients des inhibiteurs inorganiques:

- Ils ont la tendance à perdre leur efficacité dans les solutions acides plus fortes que 17%.
- Réagissent avec le sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S) à travers le sulfure de fer qui peut être présent pour former un précipité tel que le sulfure d'arsenic;
- Peuvent libérer du gaz arsine toxique;

- Sont difficiles à mélanger et impropres à manipuler. [1]

• Inhibiteurs de corrosion organiques

Les inhibiteurs de corrosion organiques sont composés par des composants organiques polaires capables d'adsorber sur la surface métallique, établissant ainsi un film protecteur qui agit comme une barrière entre le métal et la solution acide. Ils servent généralement de polariseur cathodique en limitant la mobilité des ions hydrogène sur les sites cathodiques.

Les avantages des inhibiteurs organiques:

- Peuvent être utilisés en présence de H<sub>2</sub>S sans la précipitation de sels tels que le sulfure d'arsenic;
- Travaillent efficacement dans toutes les concentrations d'acide.

Les inconvénients des inhibiteurs organiques:

- Se dégradent chimiquement avec le temps en présence d'acide et donc ne pas facilement se déplacer à long terme
- Protection à des températures supérieures à 200°F [95°C]
- Très coûteux par rapport des inhibiteurs inorganiques. [1]

Tableau III-1 : Efficacité des inhibiteurs de corrosion à haute température avec 15% HCL[1]

Inhibiteur	Concentration d'inhibiteur (%)	Température (F)	Temps de Protection (hr)
Organique	0.6	200	24
	1.0	250	10
	2.0	300	2
Inorganique	0.4	200	24
	1.2	250	24
	2.0	300	12



### **II.1.2. Facteurs influant sur l'efficacité d'inhibiteur de corrosion:**

Les principaux facteurs influant sur l'efficacité d'inhibiteur de corrosion sont:

- ✓ La vitesse d'écoulement
- ✓ Rapport volume/ area
- ✓ Concentration d'inhibiteur
- ✓ Concentration et type d'additifs
- ✓ Concentration et type d'acide
- ✓ Type de métal
- ✓ Pression et Température

### **II.2. Agent de Contrôle du fer:**

Lorsque des quantités appréciables de fer sous forme de  $\text{Fe}^{3+}$  (ions ferriques), sont plus que de  $\text{Fe}^{2+}$  (ions ferreux) habituels, sont dissoutes par l'acide, des réductions de la précipitation et de la perméabilité du fer peuvent survenir après acidification. L'état d'oxydation du fer gouverne la précipitation.

Le fer se trouve naturellement dans les eaux ou les minéraux de formation. Cependant, les tubulaires dans le puits sont l'une des sources les plus importantes de fer. Avant que l'acide n'atteigne la formation, il s'écoule relativement à travers la tubulure, ces tubes contiennent habituellement de la rouille qui est dissoute par l'acide.

#### ***❖ Méthodes de contrôle du fer***

Les trois méthodes actuellement utilisées pour aider à garder le fer en solution sont le contrôle du pH, les agents séquestrant et les agents réducteurs

#### **➤ contrôle du PH:**

Le contrôle du pH est accompli par l'addition d'un acide faible qui réagit très lentement de sorte qu'un pH bas soit maintenu après que le HCl a été dépensé. L'acide acétique est généralement utilisé pour ce but. Un faible pH aide à prévenir la précipitation secondaire du fer. [1]

➤ **Agents séquestrants:**

Les agents séquestrants se lient au fer et le maintiennent en solution pour qu'il ne puisse pas précipiter. L'acide citrique, L'acide Ethylène Diamine Tétra Acétique (EDTA) et l'acide Nitrilo Tri-Acétique (NTA) est l'un des agents séquestrants les plus utilisés.

➤ **Les agents réducteurs:**

Les agents réducteurs convertissent le fer ferrique ( $Fe^{3+}$ ) en fer ferreux ( $Fe^{2+}$ ). Les acides usés retournés n'ont jamais un pH aussi élevé. L'acide érythorbique et l'érythorbate de sodium sont couramment utilisés comme agents réducteurs. [1]

### **II.3. Les agents tensioactifs (surfactants):**

La plupart des bruts contiennent des agents émulsifiants capables de générer des émulsions très stables au fond, ce qui entraîne des endommagements à la formation. Les émulsions peuvent être stabilisées par des formations fines ou des asphaltènes.

Lorsqu'un fluide de traitement entre en contact avec du pétrole brut, des degrés variables d'émulsion peuvent avoir lieu. La plupart des émulsions sont des émulsions eau-dans-huile (huile externe).

Pour empêcher la formation d'émulsions, un agent non émulsifiant doit être ajouté au fluide de traitement. Ces agents sont des tensioactifs avec des états ioniques variables. Lorsqu'ils sont ajoutés ont également tendance à rompre les émulsions. Il faut une plus grande quantité d'agent non émulsifiant pour casser une émulsion que pour l'empêcher.

Comme la plupart des émulsions sont externes à l'huile, elles peuvent être diluées dans du diesel, la chaleur aidera à briser la plupart des émulsions. [1]

Les surfactants sont utilisés pour:

- Briser les émulsions indésirables;
- Réduire la tension superficielle et / ou inter-faciale;
- Altérer la mouillabilité;
- Accélérer le nettoyage;
- Disperser les additifs et empêcher la formation de Sludge.

Une mauvaise sélection de surfactant peut conduire à des résultats contraires à ceux qui sont prévus et peut nuire à la réussite du traitement. Les tensioactifs doivent leurs propriétés à leur composition "dipolaire" (Figure III-2).

La molécule de tensioactif est constituée d'un groupe soluble dans l'eau (hydrophile) et un groupe soluble dans l'huile (lipophile), qui sont séparés les uns des autres bien que liés par une forte liaison chimique covalente.

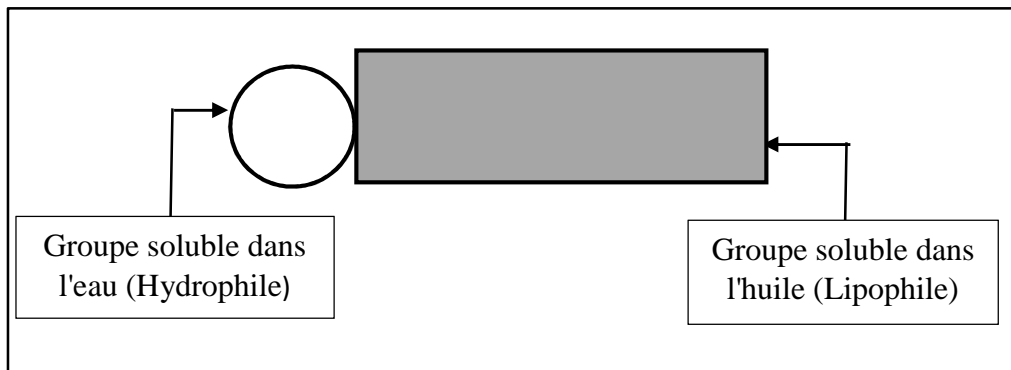


Figure III-2: La composition des surfactant dipolaire; [1]

Les molécules sont classées en quatre groupes selon la charge ionique portée par le groupe hydrosoluble:

- anionique
- cationique
- non ionique
- amphotère

L'équilibre hydrophile-lipophile (HLB) dépend de la composition de la chaîne organique, qui peut être 100% oléophile (par exemple, une chaîne alcane) ou contenir certains atomes d'oxygène et devenir plus hydrophile (par exemple une chaîne oxyde d'éthylène). [1]

#### **a) Les surfactants anioniques:**

Les tensioactifs anioniques portent une charge négative lorsqu'ils s'ionisent dans une solution aqueuse. Parce que la plupart des minéraux du réservoir sont également chargés négativement à des valeurs de pH presque neutres et plus élevées; les tensioactifs anioniques présentent une adsorption minimale.

Quelques exemples de tensioactifs anioniques sont:

- Sulfates  $R-O-SO_3^-$
- Sulfonates  $R-SO_3^-$
- Phosphates  $R-O-PO_3^-$
- Phosphonates  $R-PO_3^-$

Où R est un groupe organique soluble dans l'huile.

Parmi ceux-ci, les tensioactifs anioniques les plus courants sont les sulfates et les sulfonâtes. Les tensioactifs anioniques sont sensibles aux ions multivalents tels que  $Ca^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  et sont principalement utilisés comme agents non émulsifiants, retardateurs et agents de nettoyage. [1]

### *b) Les tensioactifs cationiques*

Les tensioactifs cationiques portent une charge positive lorsqu'ils s'ionisent dans des solutions aqueuses. Il existe deux catégories générales de tensioactifs cationiques. La première catégorie comprend les amines primaires, secondaires et tertiaires à longue chaîne. Ceux-ci sont solubles seulement dans les solutions acides, où ils s'ionisent pour former un cation à longue chaîne et simple sel d'anion. (La figure III-3) montre diverses structures cationiques moléculaires.

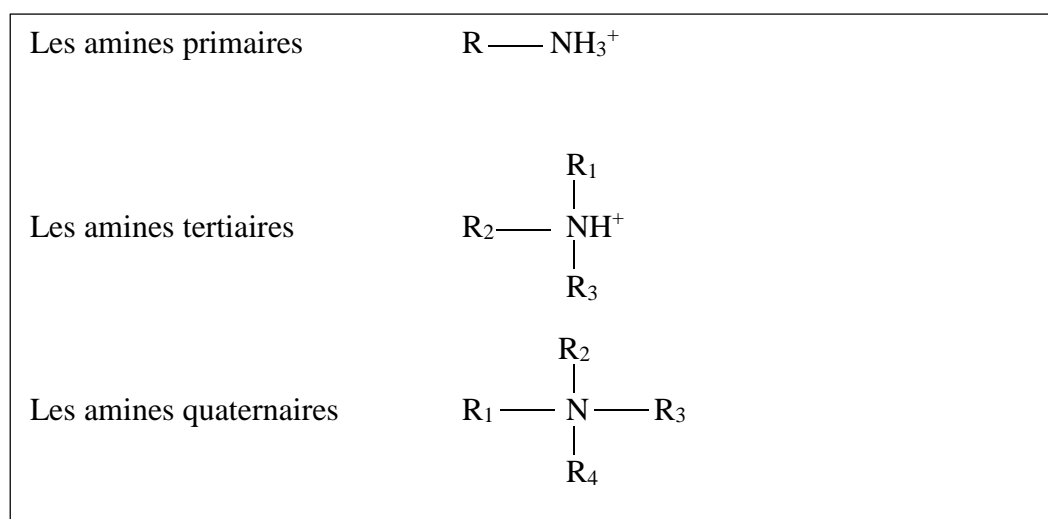


Figure III-3 : Différentes structure des tensioactifs cationiques; [1]

La deuxième catégorie importante de tensioactifs cationiques est constituée par les composés d'ammonium quaternaire. Ceux-ci s'ionisent pour former des cations à longue chaîne sur une large gamme de pH de solution. Les tensioactifs cationiques présentent la même sensibilité aux ions multivalents ou des concentrations accrues de solides dissous que les tensioactifs anioniques, par conséquent, les mêmes précautions doivent être prises dans leur application qu'avec les tensioactifs anioniques.

Les tensioactifs cationiques et anioniques sont généralement incompatibles. Lorsqu'ils sont mélangés, ils ont tendance à précipiter dans des solutions aqueuses. [1]

### *c) Les tensioactifs non ioniques*

Les tensioactifs non ioniques n'ont aucune charge dans le groupe hydrophile et une longue chaîne organique (R) pour le groupe lipophile. Le groupe soluble dans l'eau est un polymère fabriqué à partir d'oxyde d'éthylène ou d'oxyde de propylène. D'autres types comprennent des condensats d'alcanolamine et des oxydes d'amine.

Les tensioactifs non ioniques obtiennent leur solubilité dans l'eau en attachant la longue chaîne hydrocarbonée à une molécule hautement soluble telle qu'un alcool polyhydrique ou en la faisant réagir avec l'oxyde d'éthylène. La plupart des composés de cette classe sont des esters, des éthers et éther-esters. Le groupe lipophile peut être dérivé d'huiles naturelles, d'huiles de pétrole ou d'hydrocarbures synthétisés. Le groupe hydrophile est habituellement un alcool polyhydrique ou un polymère d'oxyde alkyde. Ces tensioactifs sont utilisés comme non émulsifiants et agents moussants. [1]

### *d) Agents tensioactifs amphotères*

Les tensioactifs amphotères ont un groupe hydrophile qui passe de cationique à non ionique à anionique avec un pH croissant. En d'autres termes, si la solution est acide, le tensioactif amphotère agit comme un tensioactif cationique; si la solution est neutre, elle agit comme un tensioactif non ionique; et si la solution est basique, elle agit comme un tensioactif anionique. Ces propriétés sont dérivées des deux groupes de charge opposée sur la tête du tensioactif. Les amphotères sont habituellement des amines sulfonates ou des amines phosphates. [1]

#### **II.4. Les antisludge agents:**

Les Sludges sont des précipités composés d'asphaltènes, de résines, d'acides asphaltogènes et / ou d'autres hydrocarbures de haut poids moléculaire. Ces sludges sont formées lorsque l'acide entre en contact avec le pétrole brut. Lorsque cela se produit, le matériau colloïdal instable se coagule et forme des mud acides.

La formation des Sludges est une fonction de:

- Type du brut
- Type d'acide
- Température du fond statique (BHST)
- $\text{Fe}^{3+}$  Contenu

Les acides faibles, tels que l'acétique et le formique, n'ont pas tendance à créer des sludges aussi importantes que l'acide chlorhydrique. En outre, il a été démontré que le fer ferrique ( $\text{Fe}^{3+}$ ) a un impact positif sur la formation de sludges acides. Dans les zones où le sludge est répandue, des précautions doivent être prises pour réduire la teneur en fer.

L'utilisation d'additifs antisludge est un moyen efficace de prévention. Ces additifs sont conçus pour stabiliser les matériaux asphaltiques colloïdaux présents dans les bruts. La plupart de ces agents sont composés d'Alkylaryl Sulfonique Acid associé à des tensioactifs non ioniques.

De même, des solvants aromatiques (toluène, xylène) peuvent être émulsionnés dans l'acide pour solubiliser les sludges éventuellement formées. [1]

#### **II.5. Les agents de diversion:**

Ils sont appelés également colmatant temporaires. Ils sont utilisés pour assurer une sélectivité lors des traitements et la couverture de toute la formation par l'acide. [4]

La diversion est souvent nécessaire pour assurer le bon fonctionnement du fluide de traitement. Les agents de diversion fonctionnent simplement en égalisant le flux de sorte que les zones de différentes perméabilités peuvent être traitées.

Les agents de diversion devraient:

- Etre insoluble dans le fluide de traitement;
- Former une couche essentiellement imperméable sur la face de la formation sans pénétrer profondément dans la formation;
- Etre facilement enlevé après le traitement.

## **II.6. Les solvants mutuels:**

Les solvants mutuels, comme son nom l'indique, sont des produits chimiques qui sont mutuellement solubles à la fois dans les hydrocarbures et dans l'eau. Les solvants mutuels les plus efficaces sont les éthers de glycol, un produit de réaction des alcools et de l'oxyde d'éthylène. Ces produits chimiques sont relativement sûrs et faciles à utiliser sur le terrain. Les éthers de glycol préférés contiennent au moins un groupe butyle ou un poids moléculaire supérieur.

L'utilisation de solvants mutuels dans la stimulation acide d'un réservoir de grès est une pratique courante.

Les solvants mutuels sont utilisés dans les solutions acides et les over-flush pour:

- Aider à réduire la saturation de l'eau autour du puits en abaissant la tension superficielle de l'eau pour éviter les blocages d'eau;
- Solubiliser une partie de l'eau dans une phase d'hydrocarbures pour réduire la saturation en eau;
- Aider à la formation d'une eau humide pour maintenir la meilleure perméabilité relative à l'huile;
- Aider à empêcher les fins insolubles de devenir humides et stabilise les émulsions;
- Aider à maintenir la concentration requise de surfactants et d'inhibiteurs en solution en réduisant l'adsorption de ces matériaux;
- Aider à dissoudre à la fois l'inhibiteur adsorbé et le résidu insoluble dans l'acide (certains inhibiteurs de corrosion acides contiennent des résidus insolubles dans l'acide qui peuvent causer l'obstruction de la formation et l'adsorption des minéraux de formation et modifier la mouillabilité);
- Dissoudre toute huile sur la surface des pores de la formation;
- Servir comme un désémulsifiants;
- Améliorer le nettoyage de l'acide utilisé après le traitement. [1]

***Chapitre IV:  
Chimie  
d'acidification dans  
les roches***



## **I- Les roches carbonatées**

### **I.1. Introduction:**

Les roches carbonatées, par définition, contiennent plus de 50% de minéraux carbonatés. Les minéraux carbonatés les plus communs sont la calcite (carbonate de calcium,  $\text{CaCO}_3$ ) et la dolomite ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ). Les roches carbonatées sont généralement classées dans le rapport calcite / dolomie et celles dont le rapport est supérieur à 50% sont généralement appelées calcaires.

L'acide chlorhydrique (HCl) est généralement choisi pour l'acidification du carbonate. Il réagit facilement avec les minéraux carbonates et est disponible en grandes quantités à un prix relativement bas.

L'acide est utilisé dans les formations carbonatées pour dissoudre la matrice et contourner les dommages. Pour cette raison, les dommages et les caractéristiques de la roche doivent être pris en compte lors de la conception du traitement. [1]

### **I.2. Caractéristiques des roches carbonatées:**

Les roches carbonatées sont des roches sédimentaires résultant principalement de l'activité organique. La grande majorité de ces sédiments sont composés de squelettes d'organismes marins dont la taille varie de quelques microns à plusieurs centimètres. Certains sédiments carbonatés sont formés par la précipitation chimique de  $\text{CaCO}_3$ .

L'identification des dommages est une condition préalable à la conception appropriée d'un traitement d'acidification au carbonate. Dans les formations très sensibles à l'acide, des formulations non acides doivent être utilisées et le choix du fluide traitant est généralement déterminé par le type des dommages. En outre, le volume de fluide de traitement dépend de l'étendue et de l'emplacement des dommages. [1]

### **I.3. Acidification des roches carbonatées avec l'acide hydrochlorique**

L'acide hydrochlorique (HCl) est massivement employé dans le traitement des formations carbonatées. C'est en raison de son coût modéré et des produits de réaction solubles ( $\text{CaCl}_2$  et  $\text{CO}_2$ ). Habituellement, il est utilisé à une concentration de 15%. Cette concentration a été choisie à l'origine en raison de l'inadéquation des inhibiteurs précoces et

de la difficulté de prévenir la corrosion des tubulaires dans le puits par des solutions plus concentrées.

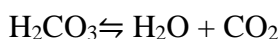
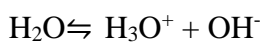
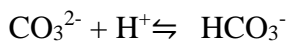
Cependant, avec le développement récent d'inhibiteurs améliorés, des concentrations plus élevées de HCl sont devenues pratiques et, dans certains cas, elles fournissent une efficacité accrue.

Le principal inconvénient de HCl est sa forte corrosivité sur les produits tubulaires des puits de forage. Cette forte corrosivité est particulièrement importante et coûteuse à contrôler à des températures supérieures à 120°C. De plus, les produits tubulaires contenant des alliages Al ou Cr sont facilement endommagés par le HCl.

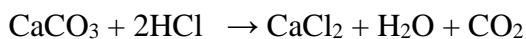
Le but de l'acidification avec HCl est de contourner les dommages en créant des canaux à haute conductivité (aussi appelés wormholes) ou de graver des fissures partiellement bouchées dans des formations renforcées à faible perméabilité. [1]

#### ❖ Réactivité des minéraux carbonates avec l'acide chlorhydrique

Le carbonate de calcium réagit avec HCl pour produire du dioxyde de carbone, de l'eau et du chlorure de calcium. Ce système est gouverné par plusieurs réactions chimiques (Garrels et Christ, 1965), énumérées comme suit:



Parce que le  $\text{H}_2\text{CO}_3$  est un acide faible, et les concentrations de  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$  sont négligeables en présence de HCl, la réaction de  $\text{CaCO}_3$  avec HCl peut s'écrire:



Pour la dolomite, l'équation de réaction devient:



Cette réaction solide-liquide a lieu à la surface de la roche. En excès de HCl, c'est complet et irréversible. Le tableau ci-dessous énumère les quantités de différents sous-produits de la réaction de 15% de HCl avec de la calcite. [1]

Tableau IV-1 : Quantités de sous-produits créés par la réaction de 15% de HCl et de calcaire.[1]

HCL(gal)	CaCO <sub>3</sub> (lb)	CO <sub>2</sub> (scf)	H <sub>2</sub> O (lb)	CaCl <sub>2</sub> (lb)
1000	1846	6616	343	2121

#### **I.4. Autres formulations utilisées pour l'acidification des roches carbonatées:**

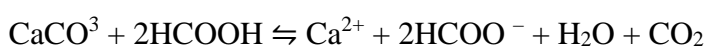
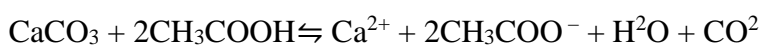
##### **I.4.1 Les acides organiques:**

Les acides organiques sont utilisés à la place du HCl lorsque les températures de fond élevées empêchent une protection efficace contre la corrosion (au-dessus de 200°C). Les deux principaux types d'acides organiques utilisés sont l'acide acétique et l'acide formique. L'acide acétique est plus facile à inhiber que l'acide formique et est utilisé plus souvent. Le tableau 04 donne des exemples d'inhibition de la corrosion avec de l'acide organique et du HCl.

Tableau IV-2: Temps de protection maximum pour différents acides et températures

Acide	Température (°C)	Temps de protection maximum (hrs)
15% HCl	190	8
	205	4
28% HCl	175	4
10% Acide Acétique	205	24
	260	16

Les acides acétique et formique réagissent avec le CaCO<sub>3</sub> pour former l'acétate et le formate de calcium, respectivement:



Les acides organiques sont beaucoup plus chers que le HCl par unité de volume de roche dissoute. L'économie du traitement doit être prise en compte pour la conception.

L'acide acétique a d'autres applications spécifiques. Combiné soit avec un solvant aromatique et un solvant mutuel pour obtenir une solution claire ou avec du méthanol, il est utilisé pour éliminer les blocs d'eau et casser les émulsions. Combiné avec un inhibiteur de corrosion hautement concentré, il peut être utilisé comme fluide de complétion pour maintenir le pH à un niveau bas près du puits et empêcher le gonflement de l'argile. [1]

#### **I.4.2 Les émulsions :**

Les émulsions sont obtenues en mélangeant l'acide avec un fluide à base d'huile raffinée en présence d'un tensioactif. La stabilité de l'émulsion dépend de la température et de la force ionique de la phase aqueuse.

Certains agents émulsifiants fournissent des émulsions stables à des températures allant jusqu'à 150°C. Selon le type de tensioactif, une émulsion eau-dans-huile ou huile-dans-eau peut être obtenue.

Dans des conditions statiques, il a été trouvé que les émulsions abaissent la vitesse de réaction globale de l'acide. Les émulsions acide-dans-huile sont plus efficaces pour retarder la réaction. Il est généralement admis que ces émulsions forment une barrière d'huile à la surface de la roche, empêchant l'acide de réagir facilement avec le substrat. Les émulsions acide-externe fournissent également un certain retard, qui est généralement attribué à l'interaction physique de l'huile avec la voie de transport de l'acide à la surface de la roche. [1]

#### **I.4.3 Traitements spéciaux :**

Des mélanges d'alcool (principalement du méthanol) et de HCl sont utilisés pour les traitements des puits de gaz. L'alcool abaisse la tension de surface, mais pas autant que les tensioactifs. Cependant, parce qu'il n'adsorbe pas sur la roche, il pénètre dans la formation aussi profondément que l'acide. Il augmente également la pression de vapeur de l'acide épuisé. Ceci facilite le nettoyage de l'acide usé et améliore la perméabilité aux gaz en réduisant la saturation en eau résiduelle. L'addition d'alcool ralentit légèrement la réaction de l'acide avec la roche et accélère légèrement le taux de corrosion. La fraction volumique de l'alcool peut varier largement selon l'application, de 20% à 67%. Les mélanges contenant 67% de méthanol sont stables jusqu'à 120°C.

Mélangé avec un solvant aromatique et un stabilisant, HCl forme une émulsion de solvant dans l'acide. La fraction volumique de l'acide varie typiquement de 50% à 90%. La stabilité de l'émulsion dépend de la concentration et de la température du solvant. Cette formulation est utilisée pour éliminer la paraffine et les dépôts mélangés. Il est également recommandé pour enlever les tartres et traiter les puits en cours de conversion des producteurs aux injecteurs. [1]

## **I.5. Facteurs influant sur la réaction acide/roche:**

### **I.5.1 Température:**

La vitesse de réaction de l'acide augmente au fur et à mesure que la température augmente, car la cinétique de diffusion et de surface dépend de la température.

En écoulement et statique, la vitesse de réaction est généralement augmentée lorsque la température augmente. Cependant, dans des conditions statiques, l'augmentation de la vitesse de réaction se produit à un rythme beaucoup plus faible.

À 50°C, la vitesse de réaction de l'acide sur le calcaire est environ le double de celle de 20°C. D'autres formulations d'acide ont des augmentations similaires de la vitesse de réaction lorsque la température augmente.

La température influence également fortement l'inhibition de la corrosion des acides. À des températures élevées, supérieures à 150°C, la protection des produits tubulaires peut difficilement être obtenue en présence de 28% de HCl. [8]

### **I.5.2 La Pression:**

La réaction entre HCl et la roche carbonatée est considérée comme indépendante de la pression à des pressions où le CO<sub>2</sub> reste en solution (environ 40 bars).

Ce paramètre cinétique est différent du paramètre thermodynamique, où la pression, en augmentant la solubilité du CO<sub>2</sub> dans la phase aqueuse, limite l'étendue de la réaction (conditions d'équilibre). [8]

### **I.5.3 La Concentration:**

La vitesse de réaction de HCl avec le carbonate de calcium est presque proportionnelle à la concentration d'acide jusqu'à 20% de HCl. De 20% à 24%, la vitesse de réaction augmente jusqu'à un maximum et au-dessus de ce niveau, le taux semble être réduit. Lorsque

l'acide passe, la vitesse de réaction diminue en raison de la concentration réduite en acide. La vitesse de réaction est également affectée par des produits de réaction tels que le carbonate de calcium et le dioxyde de carbone CO<sub>2</sub>.

En général, les acides hautement réactifs ont tendance à former un nombre limité de wormholes, tandis que les acides moins réactifs forment des wormholes plus nombreux, plus courts et à des diamètres petits. [8]

#### **I.5.4 La vitesse d'écoulement:**

Le taux de réaction augmente avec la vitesse, car le transport de masse est fortement augmenté, cela ne signifie pas que la pénétration est plus courte à cause de cette réaction plus rapide. L'augmentation du transfert de masse par diffusion est plus lente que l'augmentation du transfert de masse se produisant le long du trajet par convection.

À une vitesse nulle ou extrêmement faible, le temps de diffusion de l'acide vers la surface est beaucoup plus court que le temps nécessaire pour que l'acide se déplace en raison de la convection (écoulement). Par conséquent, la roche entière sera dissoute de manière homogène et complète. Il n'y aura plus de matrice poreuse; la pénétration de l'acide sera limitée, pour le même volume initial d'acide. [8]

## **II- Les Roches Gréseuses:**

### **II.1 Introduction:**

Le nom "grès" est dérivé de la classification géologique des roches à forte teneur en silice de quartz. Outre le composant de quartz évident, ils contiennent d'autres minéraux tels que des aluminosilicates, des oxydes métalliques, des sulfates, des chlorures, des carbonates et des matériaux siliceux non cristallins (amorphes). Les minéraux déposés dans le sédiment d'origine sont appelés espèces détritiques.

L'acidification de la matrice de grès se distingue de l'acidification du carbonate en ce qu'elle implique la dissolution des dommages qui bloquent ou comblent les pores dans la matrice de formation, recouvrant ainsi idéalement la perméabilité initiale du réservoir.

L'acidification des carbonates dissout les minéraux de la formation autour des dommages, créant une nouvelle perméabilité. Les acides minéraux nécessaires pour dissoudre les dommages sont généralement très réactifs avec les nombreux minéraux de formation. Les

complexes chimiques résultants peuvent devenir insolubles dans l'environnement créé et peuvent précipiter, produisant des particules gélatineuses ou solides. Parce que la formation et les dommages peuvent avoir des structures cristallines compliquées qui peuvent donner une variété de produits de réaction, le succès de l'acidification du grès nécessite une compréhension de la chimie nettement meilleure que l'acidification du carbonate. [1]

## **II.2. Les fluides de traitement**

### **II.2.1 l'acide chlorhydrique (HCl)**

Les mélanges du HF sont précédés de HCl pour éviter la précipitation des produits de réaction légèrement solubles et insolubles de HF avec certaines espèces chimiques.

Bien que la chimie de la réaction de HCl avec le carbonate ou la calcite soit simple, la chimie de la réaction du HF et des minéraux siliceux est complexe.

Certaines réactions complexes qui se produisent avec certains minéraux siliceux n'ont été incluses que récemment dans les réactions rapportées dans les décompositions minéralogiques. Ces réactions impliquent HCl et la famille des minéraux connus sous le nom de zéolites. Les minéraux zéolitiques sont cristallins, mais hydratés avec des canaux poreux actifs dans le réseau cristallin. Les zéolites sont connues dans d'autres industries comme des "tamis moléculaires" parce que leur porosité permet l'extraction chimique et le filtrage de matériaux sélectifs.

Les minéraux zéolitiques sont présents dans la nature en tant que sous-produits de l'activité volcanique et précipitent dans l'eau riche en silice. Il est théorisé que lorsque les zéolites sont exposées à des pressions et des températures de plus en plus élevées, elles se métamorphosent de structures cristallines hydratées extrêmement lâches à des structures plus compactes et plus denses.

Les minéraux de zéolite sont sensibles au HCl et aux acides minéraux forts. Plusieurs études fondamentales ont montré que l'utilisation de HCl seul cause des dommages importants, tandis que l'acide organique faible réduit les dégâts. Le problème est que l'acide organique faible n'élimine pas nécessairement la minéralogie dommageable pour restaurer la perméabilité. La solution aux problèmes associés aux zéolithes est de reconnaître la présence de ces minéraux avant qu'un traitement ne soit effectué.

L'utilisation d'un acide organique comme l'un des deux stages de pré-flush suivi par un mélange de HF à faible concentration qui se conforme aux minéraux restants dans la formation s'est révélée très efficace pour restaurer la perméabilité et éliminer les dommages. Tous les liquides injectés doivent contenir un acide organique pour maintenir un environnement à faible pH. [1]

### **II.2.2 L'acide hydrofluorique(HF)**

L'acide hydrofluorique HF est le seul acide minéral commun capable de dissoudre les minéraux siliceux. Pour qu'un système acide soit capable d'éliminer les dommages, il doit contenir du l'HF sous une forme ou une autre. La formulation la plus courante est simplement le fluorure d'ammonium dissous dans HCl (mud acide); une autre consiste à diluer des formulations de HCl-HF concentrées. Le rapport HCl: HF varie pour tenir compte de la solubilité des espèces minérales dissoutes présentes dans la formation. Ceci peut être augmenté à la fois par des formulations d'acide pré- flush et par des acides poste-flush. Plusieurs précipités potentiels peuvent être adressés simplement en utilisant des rapports HCl: HF appropriés dans les formulations. [1]

#### **❖ Réactions de l'acide hydrofluorique avec des minéraux de formation:**

Un pré-flush HCl est toujours injecté dans les grès avant l'HF. Ceci est fait pour éviter la précipitation possible de produits de réaction insolubles ou légèrement solubles. Typiquement, les espèces insolubles sont le fluorure de calcium ( $\text{CaF}_2$ ) qui se forme lors de la réaction du HF avec le carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ).

#### **❖ Les problèmes liés à l'utilisation du mud acide:**

Les problèmes liés à l'utilisation du mud acide pour éliminer les dommages dans les formations de grès sont les suivants:

- Les dépenses rapides n'offrent qu'une courte pénétration, surtout à des températures élevées (profondeur maximale d'environ 30cm).
- Les fines, composées principalement de quartz ou de minéraux principalement argileux, peuvent être générées lors de la réaction acide et migrer avec le flux de fluide. La déstabilisation des fines peut entraîner une baisse rapide de la production après traitement. Les puits de gaz remplis de gravier peuvent présenter une réduction de la productivité de 50%.



- Le pouvoir dissolvant élevé du mud acide détruit l'intégrité de la roche au niveau de la face de la formation. [1]

De nouveaux systèmes d'acidification du grès sont conçus pour pallier ces inconvénients.

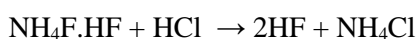
## II.2.3 Nouvelles formulations acidifiantes pour traiter les roches gréseuses:

### II.2.3.1 Acide fluoroborique (HBF<sub>4</sub>):

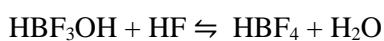
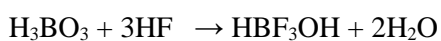
L'acide fluoroborique est recommandé par Thomas et Crowe (1981) comme alternative aux mud acides. Il ne contient pas des grandes quantités de HF et a donc une réactivité plus faible.

Par conséquent, son pouvoir dissolvant total est comparable à une solution du mud acide à 2%. Les solutions d'acide fluoroborique sont utilisées en pré-flash avant de traiter les formations sensibles au mud acide ; ceci évite la déstabilisation des fins et le colmatage ultérieur des pores. Ils sont également utilisés comme traitement unique pour éliminer les dommages dans une matrice de grès avec du ciment carbonate ou dans des fissures contenant de nombreuses particules d'argile. L'acide fluoroborique est recommandé lorsque le grès contient des minéraux potassiques pour éviter les précipités dommageables et dans le cas de la migration des fins en raison de ses propriétés de stabilisation.

Dans ce domaine, l'acide fluoroborique est facilement préparé en mélangeant de l'acide borique (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>), du fluorure d'ammonium (NH<sub>4</sub>F.HF) et HCl. Le fluorure d'ammonium, un sel acide de HF, réagit d'abord avec du HCl pour générer du HF:



L'acide tétrafluorique est formé comme produit de réaction de l'acide borique avec HF, selon



L'acide hydroxyfluorique (HBF<sub>3</sub>OH) n'existe probablement pas dans les solutions aqueuses à moins qu'il ne soit en équilibre avec l'acide fluoroborique. La réaction lente précédente est d'un ordre égal à l'unité par rapport à HF et HBF<sub>3</sub>OH. Pour cette réaction, l'équilibre est atteint à température ambiante après presque 40 minutes pour une solution de HBF<sub>4</sub> obtenue.

La réaction de l'acide fluoroborique dans les grès implique à la fois la réaction d'hydrolyse de l'acide fluorhydrique, des réactions standard du HF généré avec des minéraux et des réactions lentes supplémentaires liées aux ions fluoroates dans la phase liquide. Comme attendu, la réaction de dissolution des argiles avec l'acide fluoroborique est une réaction de premier ordre par rapport à la concentration de fluorobate, similaire à la relation de la réaction du mud acide à la concentration de HF. [1]

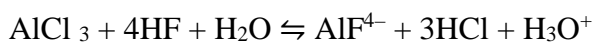
### **II.2.3.2 Mud acide alcoolique**

Les formulations du mud acide alcoolique sont un mélange du mud acide et d'isopropanol ou de méthanol (jusqu'à 50%). L'application principale concerne les zones de gaz secs à faible perméabilité. La dilution avec de l'alcool diminue la vitesse de réaction acide-minéral et fournit un effet retardant.

Le nettoyage est facilité; la tension superficielle acide est diminuée par les alcools tandis que la pression de vapeur du mélange est augmentée, ce qui améliore la perméabilité aux gaz en réduisant la saturation en eau. [1]

### **II.2.3.3 Mud acide avec chlorure d'aluminium**

Un système d'acidification pour retarder les réactions HF-minérales a été proposé dans lequel du chlorure d'aluminium ( $\text{AlCl}_3$ ) est ajouté aux formulations du mud acide pour complexer certains des ions fluorure dans le mélange injecté, selon les réactions (Gdanski, 1985)



Cette procédure équivaut à ajouter des produits de réaction de dissolution au mélange avant que les réactions se produisent (c'est-à-dire l'injection d'acide épuisé). En théorie, cela devrait ralentir les taux.

Cependant, le retard de la dissolution de l'argile n'a pas été prouvé expérimentalement en raison de l'importance primordiale de la grande surface spécifique sur la réactivité de l'argile, qui est beaucoup plus importante qu'une légère déplétion d'acide à des températures élevées. Le risque de précipitation précoce de produits nocifs, tels que l' $\text{AlF}_3$  ou les fluoaluminates, est probablement accru par l'utilisation d'un acide qui contient déjà des ions

aluminium avant la réaction. Les tests d'écoulement ont montré une pénétration efficace de l'acide actif plus faible que dans le cas du mud acide. De plus, l'expérience sur le terrain a montré que l'addition d'aluminium dans le système augmente la précipitation de l'échelle d'aluminosilicate amorphe. Ce matériau blanc bouche les perforations du puits de forage et les paquets de gravier. [1]

#### **II.2.3.4 Mud acide organique**

Puisque l'acidité totale accélère la dissolution minérale avec le mud acide; le mud acide organique implique le remplacement du composant HCl (12%) par des acides organiques (9% d'acide formique, un acide faible qui se dissocie seulement partiellement).

Ce système est particulièrement adapté aux puits à haute température (de 90 à 150°C), pour lesquels les taux de corrosion des tuyaux sont réduits en conséquence. Ce système réduit également la tendance à former des sludges. [1]

***Chapitre V:***  
***Test de laboratoire***

## Introduction:

Les tests au niveau de laboratoire jouent un rôle primordial dans la réussite de l'opération d'acidification. Le choix d'un additif doit être attentif car l'augmentation ou la diminution en quantité peut rendre à des mauvais résultats.

### I- Préparation de solution acide:

La préparation de solution se fait en suivant les concentrations, le composant essentiel est le HCl on ajoutant les autres additifs selon la demande de client et selon le type de roche qui sera traitée.

#### I.1. Détermination du volume d'acide pur:

La Détermination du volume d'acide pur se fait par la formule suivante:

$$\text{Volume d'acide pur (ml)} = \frac{\text{Volume d'acide dilué (ml)} \times \text{SG d'acide dilué} \times \% \text{ d'acide dilué}}{\text{SG d'acide pur} \times \% \text{ d'acide pur}} \dots (2)$$

$$\text{Où: } SG = \frac{\text{densité de substance}}{\text{densité de l'eau}} \dots (3)$$

Ou par tableau (annexe)

La spécifique gravité de l'acide dilué est déterminée par:

$$SG_{\text{dilué}} = (SG_{\text{int}} / 200) + 1 \dots (4)$$

#### I.2. Détermination du volume de fluide:

Le volume de fluide comporte le volume d'eau plus le volume total des autres additives

$$\text{Volume de fluide (ml)} = \text{Volume total désiré (ml)} - \text{Volume d'acide pur (ml)} \dots (5)$$

#### I.3. Procédure de préparation de solution acide:

##### I.3.1. live acide:

- 1- Préparer un récipient bien nettoyé et suffisant pour le volume total.
- 2- Avec un cylindre gradué, on mesure le volume requis de l'eau et on le verse dans le récipient.
- 3- Mettre le récipient sur l'agitateur

- 4- Ajouter les autres additifs on utilisant une balance électronique pour peser les masses des solides et des seringues pour mesurer les volumes exactes des additifs liquide.
- 5- Avec un cylindre gradué, ajouter l'acide chlorhydrique pur dans un hotte avec respiratoire pour évacuer les fumes.
- 6- Laisser le mélange en rotation pendant 5 minutes à une vitesse max.

### **I.3.2. Spent Acide:**

- 1- Préparer 500 ml du l'acide dilué (acide plus de l'eau sans ajouter les additifs)
- 2- Mettre l'acide dans un grand récipient.
- 3- Ajoutez lentement le Carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) à l'acide jusqu'à ce que l'acide arrête de réagir et le pH sera entre 3 et 5. Une bonne ventilation est nécessaire en raison des fumes dégagées lors de la réaction.
- 4- Séparer l'acide de  $\text{CaCO}_3$  par un papier filtre.

## **II- Test D'émulsion:**

Ce test est utilisé pour vérifier la tendance à l'émulsion de l'huile avec des solutions aqueuses. Le fluide à pomper dans le puits doit toujours être placé dans un mélangeur afin que les additifs tels que les désémulsifiants puissent être mélangés parfaitement dans le liquide.

### **II.1. Le Procédure du test:**

1. Étiquetez les bouteilles graduées et les béchers pour qu'ils correspondent les uns aux autres.
1. Préparer la bonne concentration d'acide à utiliser. Faire environ 500 ml d'acide.
3. Mesurer 50ml d'huile propre dans un cylindre gradué et mettre le dans un bain d'eau chaude à la température de fond ( $T_{\text{fond}}$ ), en particulier si l'huile est visqueuse.
4. Mesurer 50ml de l'acide inhibé ou du spent acide. Versez l'échantillon dans un bécher et mettre sur l'agitateur.
5. Ajouter l'huile aux bécher et mélanger à une vitesse élevée pendant 60 secondes.
6. Versez rapidement le contenu du mélangeur dans la bouteille graduée et commencez le chronomètre. Placer dans un bain d'eau au  $T_{\text{fond}}$ .
7. Noter la quantité de liquide aqueux qui se sépare au fond du cylindre de l'émulsion en millilitres à 1, 3, 5, 10, 15,30 et 60 minutes.
8. Les données devraient être enregistrées. Les résultats sont indiqués en pourcentage du volume de la phase aqueuse originale telle que 100% représente une séparation complète de

l'eau. Convertir les lectures en ml en pourcentage, multiplier le volume de la phase aqueuse séparé par deux et diviser ce produit par le volume total de fluide dans le cylindre:

$$\% \text{ Séparation} = \frac{\text{Volume de fluide aqueux séparé (ml)}}{\text{Volume total dans la bouteille gradué (ml)}} \times 2 \dots (6)$$

9. Notez si la rupture est propre, l'état du fluide aqueux et sa couleur. Notez également la présence d'huile dans la phase aqueuse ou toute huile accrochée aux parois du cylindre gradué. Notez la présence de toute émulsion ou globules d'eau restant dans la phase huileuse.

10. Répétez le test ci-dessus en utilisant différents types et quantités de tensioactifs. Celles-ci les additifs doivent être ajoutés au fluide de traitement.

### **III- Test d'anti Sludge:**

#### **III.1: Objectif du test:**

Le but de ce test est de vérifier s'il y a la formation des particules solides lors de la contacte entre l'acide et les fluides de la formation

#### **III.2: Procédure du test:**

1. Avec un cylindre gradué, mesurer 50 ml du mélange d'acide proposé et verser dans une bouteille propre.
2. Avec un cylindre gradué, mesurer 50 ml du pétrole brut propre à tester. Ajouter l'huile à la bouteille contenant le mélange d'acide.
3. Couvrez la bouteille et agitez vigoureusement pendant une (1) minute.
4. Placer la bouteille contenant le mélange dans un bain d'eau préchauffé à la température de formation. Laisser reposer la solution pendant au moins quatre (4) heures, de préférence 24 heures.
5. Retirez la bouteille du bain et versez soigneusement le contenu dans un propre tamis de fil d'acier inoxydable de 200 mailles.
6. Si aucun solide ne reste sur le tamis aucune sludge ne s'est formée.
7. Si des solides sont présents, laver le tamis alternativement avec de l'eau chaude et du Solvant.

Cela permettra d'éliminer les émulsions et les paraffines, mais ne supprimera pas les sludges formées par l'acide.

## **IV- Test de corrosion**

### **Introduction:**

Les sociétés de services effectuent des tests de laboratoire approfondis en combinaison avec des additifs afin de fournir des données permettant d'estimer le temps de protection de la conduite au cours de l'exposition à la tubulure lors d'un traitement acide.

Le type d'inhibiteurs et les conditions dans lesquelles ils sont utilisés sont nombreux et complexes. L'ingénieur travaille en étroite collaboration avec le spécialiste de la stimulation pour assurer le bon choix et l'utilisation des inhibiteurs de corrosion dans les puits de pétrole / gaz.

### **IV.1. Objectif du test:**

Des tests de corrosion sont effectués pour déterminer la perte de poids par unité de surface des tubulures du puits exposées aux fluides corrosifs. Un équipement sophistiqué est disponible pour tester la corrosion dans des conditions de température et de pression de fond. Cependant, lorsque cet équipement n'est pas disponible, la méthode suivante peut être utilisée.

### **IV.2. Préparation du coupon**

1. Obtenir des coupons prédécoupés de qualité spécifiques auprès des fabricants de tubes ou préparer un coupon à partir d'un échantillon de tube réel.
2. Plonger le coupon dans l'acide chlorhydrique (HCl) concentré pendant cinq (5) minutes jusqu'à enlever la rouille.
3. Rincez le coupon avec de l'eau distillée et frottez avec un détergent pour enlever la graisse et autres substances. Sécher le coupon avec une serviette en papier.
4. Peser le coupon de métal à une précision de  $\pm 0,01$  grammes pour déterminer le poids initial.
5. Trouver la superficie du coupon en centimètres carrés (cm<sup>2</sup>).
6. Placer le coupon de métal dans une bouteille et ajouter 7,0 ml par centimètre carré de surface métallique de liquide à tester.
7. Placer la bouteille dans un four ou un bain d'eau préalablement chauffé à la température désirée du fond.



8. Laisser la bouteille à la température désirée pendant une période de temps bien déterminée. Pour les essais de corrosion à l'acide, cette durée est généralement 8 heures jusqu'au 24 heures.
9. Retirer le coupon de la solution de test.
10. Rincer le coupon avec de l'eau distillée et frottez avec un détergent pour enlever la rouille et autres produits de corrosion. Sécher le coupon avec une serviette en papier.
11. Peser le coupon métallique avec une précision de  $\pm 0,01$  g pour déterminer le poids final.
12. Notez si la perte de corrosion est uniforme ou si le coupon est piqué.
13. Calculer le taux de corrosion par la formule:

$$\text{Taux de corrosion} = \frac{\text{Perte de Poids}(gr)}{\text{Area}(cm^2)} * 2.0463 \dots \dots \dots (7)$$

14. Comparer les résultats obtenus avec le taux de corrosion admissible pour la même durée.

### **Conclusion:**

Les tests au niveau de laboratoire sont indispensables pour la réussite de l'opération d'acidification. Le choix des concentrations des additives doit être étudié au préalable avant d'entamer n'importe quelle opération.

*Chapitre VI:*  
*Partie*  
*Expérimentale*

## Introduction:

Dans ce chapitre on va étudier l'influence de la variation dans les concentrations des additives et discuter les résultats obtenus.

- ❖ Calcul le volume d'acide pur pour préparer 1000 ml de solution acide d'une concentration 15%:

1- Calculer  $SG_{\text{dilué}}$  de solution acide 15%, on appliquant la formule (4);  $SG_{\text{pur}} = 1.16$

$$SG_{\text{dilué}} = (SG_{\text{pur}} / 200) + 1$$

$$= (1.16/200) + 1 = 1.075$$

2- Calculer le volume d'acide pur et de fluide (eau + additif) pour préparer 1000 ml

a) Volume d'acide pur formule (2); Concentration initial d'acide pur = 32%

$$V_{\text{pur}} = (1000 \times 1.075 \times 15) / (1.16 \times 32)$$

$$= 434.4 \text{ ml}$$

b) Volume de fluide (formule 5)

$$V_{\text{fluide}} = 1000 - 434.6$$

$$= 565.6 \text{ ml}$$

c) Volume de l'eau:

$$V_{\text{eau}} = V_{\text{fluide}} - \sum V_{\text{add}}$$

## I- Test d'émulsion et Sludge:

### I.1. Sans désémulsifiant

Tableau VI-1: Formulation de 15% acide sans désémulsifiant

Additif	Description	Quantité	Unité
H <sub>2</sub> O	Eau	542	ml/1,000 ml
NI-18	Inhibiteur de Corrosion	8	ml/1,000 ml
NIC-01	Acide citrique	2.4	gr/1,000 ml
NDE-11	Désémulsifiant	0	ml/1,000 ml
NIC-02	Acide acétique	20	ml/1,000 ml
NSA-1	Surfactant	4	ml/1,000 ml
ASA-5	Anti-Sludge	2	ml/1,000 ml
H032	32% HCl	434.4	ml/1,000 ml

**I.2. Avec 0.2% désémulsifiant****Tableau VI-2:** Formulation de 15% acide avec 0.2% de désémulsifiant

Additif	Description	Quantité	Unité
H <sub>2</sub> O	Eau	540	ml/1,000 ml
NI-18	Inhibiteur de Corrosion	8	ml/1,000 ml
NIC-01	Acide citrique	2.4	gr/1,000 ml
<b>NDE-11</b>	<b>Désémulsifiant</b>	<b>2</b>	<b>ml/1,000 ml</b>
NIC-02	Acide acétique	20	ml/1,000 ml
NSA-1	Surfactant	4	ml/1,000 ml
ASA-5	Anti-Sludge	2	ml/1,000 ml
H032	32% HCl	434.4	ml/1,000 ml

**I.3. Avec 0.5% désémulsifiant****Tableau VI-3:** Formulation de 15% acide avec 0.5% de désémulsifiant

Additif	Description	Quantité	Unité
H <sub>2</sub> O	Eau	537	ml/1,000 ml
NI-18	Inhibiteur de Corrosion	8	ml/1,000 ml
NIC-01	Acide citrique	2.4	gr/1,000 ml
<b>NDE-11</b>	<b>Désémulsifiant</b>	<b>5</b>	<b>ml/1,000 ml</b>
NIC-02	Acide acétique	20	ml/1,000 ml
NSA-1	Surfactant	4	ml/1,000 ml
ASA-5	Anti-Sludge	2	ml/1,000 ml
H032	32% HCl	434.4	ml/1,000 ml

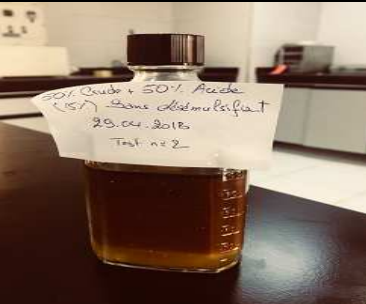
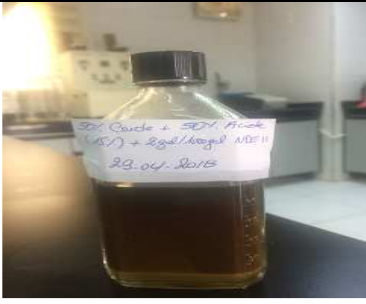
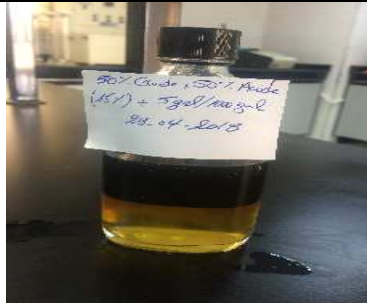



**a) Test d'émulsion:**

Les résultats obtenus:

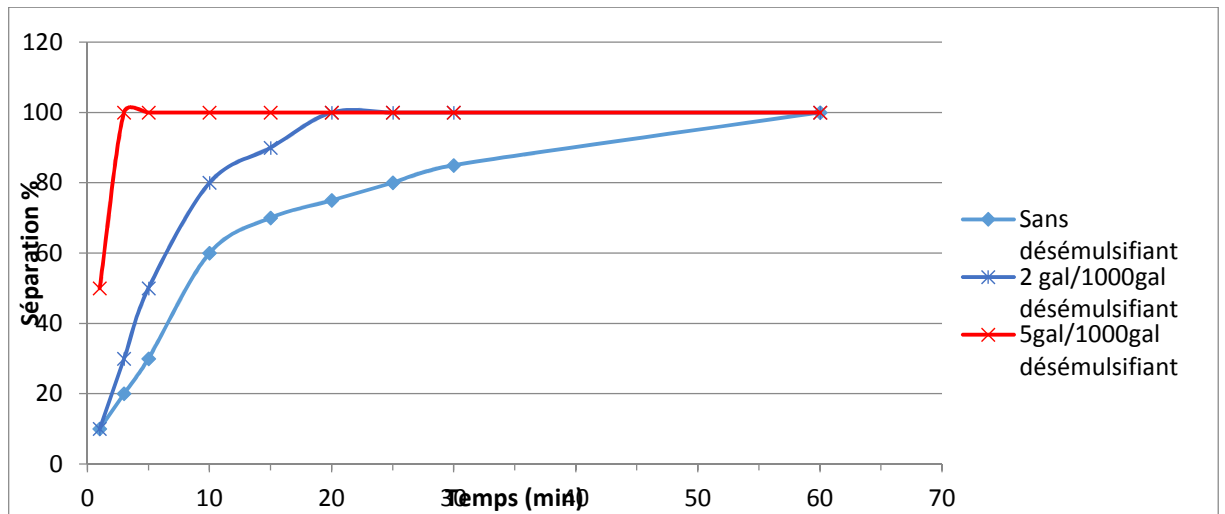
**Tableau VI-4:** Résultats obtenus pour différents concentration de désémulsifiant.

Temps (min)	Séparation %		
	Test (1)	Test (2)	Test (3)
1	10	10	50
3	20	30	100
5	30	50	100
10	60	80	100
15	70	90	100
20	75	100	100
25	80	100	100
30	85	100	100
60	100	100	100

**Tableau VI-5:** Etat de séparation entre acide et l'huile après 1 et 60 minutes

Temps	Sans Désémulsifiant	0.2% Désémulsifiant	0.5% Désémulsifiant
1min			
60 min			




Les résultats obtenus sont indiqués aussi sur le chart ci-dessous:



**Figure VI-01 :** Effet de changement de concentration de désémulsifiant sur l'émulsion acide/ huile

**b) Test de Sludge:**

**Tableau VI-6:** Résultats de Test de Sludge

	Sans Désémulsifiant	2 ml/1000ml	5 ml/1000ml
Type d'acide	Live Acid	Live Acid	Live Acid
Taille de tamis	200	200	200
Période de test	4 hr	4 hr	4 hr
	Pas de Sludge	Pas de Sludge	Pas de Sludge
Résultats			

**Discussion sur les résultats obtenus:**

- Sans désémulsifiant on remarque que l'émulsion prend presque 01 heure pour se séparer alors qu'il prend moins de temps avec 0.2%,
- L'émulsion est séparée directement avec une concentration de 0.5%, on dit alors que c'est la concentration appropriée pour éviter le problème d'émulsion acide dans l'huile.
- La concentration de l'agent anti-Sludge (ASA-5) = 0.3% s'est trouvée parfaite pour éviter la formation des parties solides lors d'un mélange d'acide et l'huile.


**II- Test de Corrosion**

Ce test base sur le calcul de taux de corrosion en utilisant des différentes concentrations de NI-18 (Inhibiteur de corrosion) et les comparent avec les valeurs admissible.

**II.1. Sans Inhibiteur de corrosion****Tableau VI-7:** Formulation de 15% acide sans inhibiteur de corrosion

<b>Additif</b>	<b>Description</b>	<b>Quantité</b>	<b>Unité</b>
H <sub>2</sub> O	Eau	545	ml/1,000 ml
NI-18	Inhibiteur de Corrosion	0	ml/1,000 ml
NIC-01	Acide citrique	2.4	gr/1,000 ml
NDE-11	Désémulsifiant	5	ml/1,000 ml
NIC-02	Acide acétique	20	ml/1,000 ml
NSA-1	Surfactant	4	ml/1,000 ml
ASA-5	Anti-Sludge	2	ml/1,000 ml
H032	32% HCl	434.4	ml/1,000 ml

**Tableau VI-8:** Résultat du test de corrosion sans inhibiteur.


Test Machine		Après exposition
Type de Coupon Métallique	QT-900	
Longueur de coupon (cm)	4.06	
Largeur de Coupon (cm)	2.54	
Épaisseur du coupon (cm)	0.25	
Surface totale (cm <sup>2</sup> )	23.12	
Poids initial (g)	18.61	
Poids final (g)	17.47	
Perte de poids (g)	1.14	
Taux de corrosion = perte de poids × 2.0463) / surface totale	0.1	
Valeur admissible	0.02	

**II.2. Avec 0.4% Inhibiteur de corrosion****Tableau VI-9:** Formulation de 15% acide avec 0.4% inhibiteur de corrosion

Additif	Description	Quantité	Unité
H <sub>2</sub> O	Eau	541	ml/1,000 ml
NI-18	Inhibiteur de Corrosion	0.4	ml/1,000 ml
NIC-01	Acide citrique	2.4	gr/1,000 ml
NDE-11	Désémulsifiant	5	ml/1,000 ml
NIC-02	Acide acétique	20	ml/1,000 ml
NSA-1	Surfactant	4	ml/1,000 ml
ASA-5	Anti-Sludge	2	ml/1,000 ml
H032	32% HCl	434.4	ml/1,000 ml



**Tableau VI-10:** Résultat du test de corrosion avec 0.4% NI-18


Test Machine		Après exposition
Type de Coupon Métallique	QT-900	
Temps de test	8 hrs	
Longueur de coupon (cm)	4.09	
Largeur de Coupon (cm)	2.54	
Épaisseur du coupon (cm)	0.25	
Surface totale (cm <sup>2</sup> )	22.47	
Poids initial (g)	18.61	
Poids final (g)	18.57	
Perte de poids (g)	0.04	
Taux de corrosion = perte de poids × 2.0463) / surface totale	0.004	
Valeur admissible	0.02	

### II.3. Avec 0.6% Inhibiteur de corrosion

**Tableau VI-11:** Formulation de 15% acide avec 0.6% d'inhibiteur de corrosion.

Additif	Description	Quantité	Unité
H <sub>2</sub> O	Eau	539	ml/1,000 ml
NI-18	Inhibiteur de Corrosion	6	ml/1,000 ml
NIC-01	Acide citrique	2.4	gr/1,000 ml
NDE-11	Désémulsifiant	5	ml/1,000 ml
NIC-02	Acide acétique	20	ml/1,000 ml
NSA-1	Surfactant	4	ml/1,000 ml
ASA-5	Anti-Sludge	2	ml/1,000 ml
H032	32% HCl	434.4	ml/1,000 ml

**Tableau VI-12:** Résultat du test de corrosion avec 0.6% NI-18


Test Machine		Après exposition
Type de Coupon Métallique	QT-900	
Temps de test	8 hrs	
Longueur de coupon (cm)	4.04	
Largeur de Coupon (cm)	2.56	
Épaisseur du coupon (cm)	0.26	
Surface totale (cm <sup>2</sup> )	22.66	
Poids initial (g)	19.22	
Poids final (g)	19.18	
Perte de poids (g)	0.04	
Taux de corrosion = perte de poids × 2.0463) / surface totale	0.004	
Valeur admissible	0.02	

#### II.4. Avec 0.8% Inhibiteur de corrosion

**Tableau VI-13:** Formulation de 15% acide avec 0.8% d'inhibiteur de corrosion.

Additif	Description	Quantité	Unité
H <sub>2</sub> O	Eau	537	ml/1,000 ml
NI-18	Inhibiteur de Corrosion	8	ml/1,000 ml
NIC-01	Acide citrique	2.4	gr/1,000 ml
NDE-11	Désémulsifiant	5	ml/1,000 ml
NIC-02	Acide acétique	20	ml/1,000 ml
NSA-1	Surfactant	4	ml/1,000 ml
ASA-5	Anti-Sludge	2	ml/1,000 ml
H032	32% HCl	434.4	ml/1,000 ml

**Tableau VI-14:** Résultat du test de corrosion avec 0.8% NI-18

Test Machine		Après exposition
Type de Coupon Métallique	QT-900	
Temps de test	8 hrs	
Longueur de coupon (cm)	4.08	
Largeur de Coupon (cm)	2.57	
Épaisseur du coupon (cm)	0.244	
Surface totale (cm <sup>2</sup> )	22.94	
Poids initial (g)	18.65	
Poids final (g)	18.61	
Perte de poids (g)	0.04	
Taux de corrosion = perte de poids × 2.0463) / surface totale	0.004	
Valeur admissible	0.02	

**Discussion des résultats:**

- Sans inhibiteur de corrosion, le coupon de métal est corrodé et ceci est inacceptable puisque il y a le risque de détruire les pipes
- On remarque même si on change la concentration d'inhibiteur de corrosion, les résultats obtenus sont les mêmes; Alors on choisit la concentration optimale 0.4%.

**Conclusion:**

Le changement dans les concentrations des additives chimiques dans une opération d'acidification a une influence très remarquable, l'augmentation ou la diminution de ces concentration peut conduire à des résultats indésirables.

# ***Conclusion Générale***

## **Conclusion Générale:**

La réussite d'une opération d'acidification est assurée par trois facteurs qui sont la conception de traitement, une préparation du puits et une exécution adéquates qui comprend des pratiques importantes telle que le nettoyage à l'acide des pipes; type acide et concentration conçus pour la minéralogie et la perméabilité de la formation.

L'analyse des puits et l'échantillonnage ont permis d'identifier les mécanismes d'endommagement qui ont été éliminés par les systèmes acides appropriés et les additifs sélectionnés à l'aide de la minéralogie de formation, des essais en laboratoire approfondis avec des études de crues et des tests acides et additifs.

La préparation du puits, la surveillance des travaux et la surveillance sur place ont joué un rôle clé dans le succès des traitements à l'acide. Des évaluations du traitement ont été effectuées pour identifier les problèmes liés à certains traitements à l'acide, ce qui a permis d'améliorer les formulations d'additifs et d'améliorer les procédures de nettoyage des acides usés.

L'évaluation du traitement conduit à l'identification des problèmes et à l'amélioration continue des traitements. La principale source d'informations sur laquelle construire une évaluation est le rapport de traitement acide et les données de pression et de débit pendant l'injection.

Les tâches d'exécution et d'évaluation vont de main à main. La bonne exécution, le contrôle de la qualité et la tenue des dossiers sont des conditions préalables à l'évaluation précise. L'évaluation des traitements insatisfaisants est essentielle pour recommander des changements dans les produits chimiques et / ou dans les techniques et procédures de traitement qui fourniront le meilleur traitement pour l'acidification des puits à l'avenir, cela implique un programme d'amélioration continue.

# ***Bibliographies***

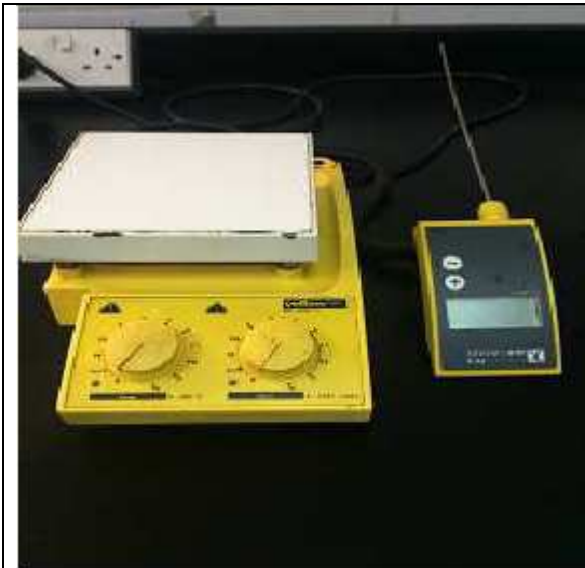
## Références bibliographiques

- [1]: Michael J. Economides. Kenneth G. Nolte, Reservoir Stimulation. Third edition, 2000.
- [2]: C. E. COHEN, Modélisation et stimulation acide des puits carbonatés. Thèse doctorat. Institut national polytechnique de Toulouse. PHD, 2007.
- [3]: Sekhri Z. Douib M. Kherroubi I, Modélisation de l'enveloppe des dépôts désasphaltènes et son application sur les Performances des Puits Producteurs d'huile, étude de cas puits OMM33. Université Kasdi Merbah Ouargla. Master, 2017.
- [4]: BOUAKLINE O. ELHAICHAR M, Amélioration de l'effet de l'endommagement (Skin) par l'acidification. Université Kasdi Merbah Ouargla. Master, 2013.
- [5]: LARBI S. BENSGHIER C, Etude d'endommagement de la roche réservoir par le fluide de forage et le traitement à l'acide. Université Kasdi Merbah Ouargla. Master, 2014.
- [6]: Kebbal.A. Dibouche.N, Stimulation par acidification au puits : OKS64, OKS51, BKHE1 et BKRS1 (Champ de Haoud Berkaoui); Université Abderrahmane Mira de Bejaia. Master,2016
- [7]: LAGGOUN Y. ZIDI A. BENGLIA K, Amélioration d'indice de productivité par fracturation hydraulique application champ Hassi Messaoud (puits MD296). Université Kasdi Merbah Ouargla. Master, 2013.
- [8]: NPS Company, Carbonate Acidizing. PPT presentation. 2017
- [9]: BJ Company, Stimulation Engineering Support Manual. 1996
- [10]: NPS Company, Handbook
- [11]: Joe Dunn Clegg, Petroleum Engineering Handbook, Volume IV: Production Operations Engineering. 2007

# *Annexe*



**Appareils utilisés pour les tests:**



Agitateur (Stirrer)



Bain d'eau (Water Bath)



Hotte aspirante (hood)



Balance électronique (scale)

<b>Trade Name</b>	HCl
<b>Compositions</b>	Hydrochloric Acid-32 %
<b>Product</b>	Acid
<b>Description</b>	
<b>Appearance</b>	Color less-slight yellow liquid.
<b>Occupational Health</b>	Has no evidence of carcinogenic properties.
<b>Health Hazards</b>	Harmful if inhaled. May cause respiratory tract irritation. Causes irritation if swallowed. Causes eye irritation.
<b>First Aid Procedures</b>	<p><b>Eyes :</b> Flush the eyes immediately with water for at least 15 minutes with eyelids open and seek medical attention.</p> <p><b>Skin:</b> Immediately remove contaminated cloths &amp; shoes. Wash the skin with soap and water. Get medical attention if the irritation persists after washing.</p> <p><b>Inhalation:</b> Remove patient from the exposure, rest and keep warm. Get prompt medical attention.</p> <p><b>Ingestion:</b> Wash out the patient's mouth with large volumes of water. Do not induce vomiting. Seek medical attention immediately. Drink large quantities of milk (preferred) or water and give milk of magnesia.</p>
<b>Protection Information</b>	Use respirator with organic vapor/acid gas protection. Use eye protection (Chemical splash goggles), Impervious gloves made of butyl or PVC and wear appropriate clothing (Chemical resistant apron) to prevent any possibility of skin contact. Provide adequate general and local ventilation.
<b>Storage</b>	Keep in cool dry, ventilated storage and use high Density polyethylene (HDPE) drum. Criteria: Flammable liquid storage.
<b>Reactivity</b>	Stable under normal conditions. Avoid strong metal based oxidizing agents. Hydrogen Chloride, oxides of Chloride are its decomposition products. May release H <sub>2</sub> (explosive) gas when in contact with metals.

**Spillage or Leakage**

Stop leak if possible with out risk. Contain with dikes. Neutralize with soda ash or lime.

**Destruction & Disposal**

**Product:** Dispose of by injection or other acceptable method in accordance with local regulations.

**Container:** Sell drum to an authorized/approved drum reconditioner or triple rinse, crush, and ship to sanitary landfill unless prohibited by local regulations.

**Physical & Chemical Data**

Solubility : Soluble in water.  
 Odour : Pungent  
 Vapor pressure : Not available  
 Density / S.G : 1.1598 at Temperature: 15.6°C  
 Boiling Point : Not determined  
 Viscosity : 1.175 mPa.s (20°C)

**Fire Fighting Measures**

Extinguishing Media: None Needed.  
 Further Information: May release Hydrogen Gas (explosive) on contact with metals.

**User Information**

Avoid vapor inhalation and skin or eye contact with the liquid.

**DESCRIPTION:**

NI-18 is a synergistic blend of organic nitrogen compounds, acetylenic alcohols and surfactants. NI-18 does not contain any NPE or NPE derived materials. This product provides corrosion inhibition by forming a protective film on metal surfaces. For a general description of the chemical and physical properties, please refer to the Material Safety Data Sheet.

**PRODUCT CHARACTERISTIC & APPLICATION:**

NI-18 is a high temperature acid corrosion inhibitor used primarily in well stimulation projects at temperatures to 350°F.

Excellent performing high temperature acid corrosion inhibitor

Nonyl Phenol Ethoxylate (NPE) free chemical

Highly cost effective at temperatures above 225°F

**PACKAGING**

This product is usually supplied in 25L or 5 US gal jerricans, 200L or 55 US gal drums or 1000L IBCs. If custom packaging is required please enquire..

**RECOMMENDED CONCENTRATION:**

NI-18 can be either batch mixed or added on-the-fly. NI-18 dosage rates are temperature dependent and vary based on the type and severity of the corrosion problem. Typical dosage rates range from 0.1 to 4.0 volume percent, based on acid volume.

**PHYSICAL PROPERTIES:**

Property	Value
Appearance	Dark amber liquid
Odour	Alcholic
Density	0.99 gr/cm3
pH	Data n/a

**SAFETY & HANDLING:**

Refer to MSDS for latest and most up-to-date safety and environmental information. Observe normal handling and safety precautions for industrial chemicals.

**DESCRIPTION:**

Stimulation surfactant additive NSA-1 is a surface active agent used in acids, brines and water based fracturing fluids. The surface tension of acids can be reduced from their initial values of approximately 72 dynes/cm down to 20 dynes/cm or less. SS-920 is normally used at a rate of 2 gals per 1000 gals of fracturing fluid and 4 gals per 1000 gals of matrix acidizing fluids.

**PRODUCT CHARACTERISTIC & APPLICATION:**

- Reduction of capillary pressure between stimulation fluids and producing fluids in formation.
- Rapid clean up after stimulation, and a lowering of aqueous phase saturation in formation
- Contributes to a higher relative permeability to the producing phase
- If additional non-emulsifiers or anti-sludge agents are included in the treating fluid, the surface tension will be slightly higher than with NSA-1 alone.
- Typical values of surface tension with 0.2% NSA-1 in 15% hydrochloric acid are 17 - 20 dynes/cm with interfacial tensions of 1 dyne/cm or less.

**PACKAGING**

This product is usually supplied in 25L or 5 US gal jerricans, 200L or 55 US gal drums or 1000L IBCs. If custom packaging is required please enquire.

**RECOMMENDED CONCENTRATION:**

NSA-1 is normally used at a concentration of 1-2 gal/1000gallons (1-2 L/m<sup>3</sup>) in water-based fracturing fluids.

**PHYSICAL PROPERTIES:**

Property	Value
Appearance	Clear, Colourless liquid
Density at 20 degC	0.98 g/ml
Ionic Charge	Non-ionic
pH	7.1

**SAFETY & HANDLING:**

- May be irritating to mucous membranes and lung tissue, mouth, throat, and Stomach, Dust of this product may be irritating and can cause pain, tearing, reddening and swelling, not expected to be a skin irritant.
- Store in cool, dry, well ventilated place, away from incompatible materials.
- Eye protection, impervious gloves and appropriate clothing to prevent any possibility of skin contact should be worn.

**DESCRIPTION:**

To prevent the precipitation of ferric hydroxide in spent hydrochloric acid, Iron control agent can be added. Ferric hydroxide will begin to precipitate as a voluminous gelatinous material as the pH of hydrochloric acid rises above 2.2. However, ferrous hydroxide will not precipitate until above pH 7.7. Spent hydrochloric acid rarely has a pH over 5.5. The concentration of iron control agent required depends on the amount of ferric iron expected to be dissolved into the acid.

**PRODUCT CHARACTERISTIC:**

Reduce the ferric iron to the more soluble ferrous form, thus preventing the precipitation of ferric hydroxide from spent acid.

Removes free oxygen from stimulation fluids

Prevents ferric iron compatibility problems in gelled/cross-linked acid systems

Readily soluble in hydrochloric acid

Effective at temperatures > 149 oC (>300°F)

**MIXING & COMPATIBILITY:**

NIC-1 is completely soluble in most acidizing fluids which allows the convenience of easy and complete mixing prior to application.

**RECOMMENDED CONCENTRATION:**

The amount of NAE-1 emulsifier will depend on the stability desired and the presence and nature of other acid additives to be employed. NAE-1 requirement will usually be in the order of 1% to 2% (10 to 20 gpt) of the total emulsified fluid.

**PHYSICAL PROPERTIES:**

Property	Value
Appearance	White to off-white powder
Bulk density	60-64 lbs/ft <sup>3</sup>
Solubility, 15% in water	Completely Soluble
Solubility, >25% in acid	Completely Soluble
Cationic pH	5.0-8.0

**SAFETY & HANDLING:**

May be irritating to mucous membranes and lung tissue, mouth, throat, and Stomach, Dust of this product may be irritating and can cause pain, tearing, reddening and swelling, not expected to be a skin irritant.

Store in cool, dry, well ventilated place, away from in compatible materials.

Eye protection, impervious gloves and appropriate clothing to prevent any possibility of skin contact should be worn.

**DESCRIPTION:**

To prevent the precipitation of ferric hydroxide in spent hydrochloric acid, Iron control agent can be added. Ferric hydroxide will begin to precipitate as a voluminous gelatinous material as the pH of hydrochloric acid rises above 2.2. However, ferrous hydroxide will not precipitate until above pH 7.7. Spent hydrochloric acid rarely has a pH over 5.5. The concentration of iron control agent required depends on the amount of ferric iron expected to be dissolved into the acid.

**PRODUCT CHARACTERISTIC:**

Reduce the ferric iron to the more soluble ferrous form, thus preventing the precipitation of ferric hydroxide from spent acid.

Removes free oxygen from stimulation fluids

Prevents ferric iron compatibility problems in gelled/cross-linked acid systems

Readily soluble in hydrochloric acid

Effective at temperatures > 149 oC (>300°F)

**MIXING & COMPATIBILITY:**

NIC-1 is completely soluble in most acidizing fluids which allows the convenience of easy and complete mixing prior to application.

**RECOMMENDED CONCENTRATION:**

The amount of NAE-1 emulsifier will depend on the stability desired and the presence and nature of other acid additives to be employed. NAE-1 requirement will usually be in the order of 1% to 2% (10 to 20 gpt) of the total emulsified fluid.

**PHYSICAL PROPERTIES:**

Property	Value
Appearance	White to off-white powder
Bulk density	60-64 lbs/ft <sup>3</sup>
Solubility, 15% in water	Completely Soluble
Solubility, >25% in acid	Completely Soluble
Cationic pH	5.0-8.0

**SAFETY & HANDLING:**

May be irritating to mucous membranes and lung tissue, mouth, throat, and Stomach, Dust of this product may be irritating and can cause pain, tearing, reddening and swelling, not expected to be a skin irritant.

Store in cool, dry, well ventilated place, away from in compatible materials.

Eye protection, impervious gloves and appropriate clothing to prevent any possibility of skin contact should be worn.

**DESCRIPTION:**

ASA-5 is a non-ionic anti sludge which is added to the acidizing treatment to help prevent the formation of sludge. Insoluble sludge deposits are formed by some crude oil when contacted with acid. Anti-sludge additives act as colloid stabilizers and prevent the coagulation of unstable colloidal material present in some crude oils.

**PRODUCT CHARACTERISTIC:**

ASA-05 is a soluble Class I acid sludge additive.

ASA-05 is effective in eliminating asphaltane precipitation in the presence of iron.

**RECOMMENDED CONCENTRATION:**

ASA-05 is effective with certain crudes and in specific areas, so lab testing should always be done prior application.

**PHYSICAL PROPERTIES:**

Property	Value
Appearance	Clear pale yellow liquid
Specific Gravity at 60 degF	1.02
Flash point	>94 degC
PH	1.1

**SAFETY & HANDLING:**

Vapour and mists irritate the nose, throat and eyes, liquid and mists can severely damage the eyes, inhalation of higher concentration may cause headaches, and brief contact may dry skin or cause burning.

Full face mask of half mask air, rubber, chemical goggles, safety shoes and rubber apron should be worn when working with ASA-05.

Refer to MSDS for detailed handling instruction.





**STIMULATION ENGINEERING  
SUPPORT MANUAL**

Date  
1996

Section 11

**Acidizing & Surfactant Testing**

Page  
17 of 56

---

---

**Preparation of Dilute Hydrochloric Acid Mixtures**

---

---

1. Put enough sample of the raw acid to be used into a 250 mL graduated cylinder to float a hydrometer. Measure the degrees Baume('Be') or Specific Gravity reading with the hydrometer. Also, determine the temperature.
2. Using Table II below correct the degrees Be' or Specific Gravity to the standard temperature of 60°F.
3. Convert the corrected degrees Be' or Specific Gravity to percentage of HCl using Figure 1.
4. Use Table III to determine the amount of strong acid needed to mix 1000 milliliters of acid at common treatment strengths.

**TABLE II**

<b>°Be' at 60°F</b>	<b>Correction factor for each °F</b>	<b>Sp. Gr. at 60°F</b>	<b>Correction factor for each °F</b>
2	0.01	1.014	0.0001
4	0.02	1.028	0.0001
6	0.02	1.043	0.0002
8	0.02	1.058	0.0002
10	0.03	1.074	0.0002
12	0.03	1.090	0.0002
14	0.03	1.107	0.0003
16	0.03	1.124	0.0003
18	0.04	1.142	0.0003
20	0.04	1.160	0.0003
22	0.04	1.179	0.0004
24	0.04	1.198	0.0004

**Table III**

<b>% Strong Acid 60°F</b>	<b>Sp. Gr. at 60°F</b>	<b>Milliliters Strong Hydrochloric Acid to Make 1000 Milliliters Dilute</b>					
		<b>3%</b>	<b>7.5%</b>	<b>10%</b>	<b>15%</b>	<b>20%</b>	<b>28%</b>
35.69	1.1813	72	185	249	383	522	758
36.16	1.1836	71	182	245	377	514	747
36.64	1.1861	70	180	242	371	506	736
37.14	1.1885	69	176	238	365	498	724



STIMULATION ENGINEERING  
SUPPORT MANUAL

Date  
1996

Section 11

Acidizing & Surfactant Testing

Page  
18 of 56

5. To determine any other dilution use the Equation:

$$\text{Volume} = \frac{\text{Volume Dilute} (\% \text{ Acid Strong}) (\text{Sp. Gr. Strong})}{\text{Volume Dilute} (\% \text{ Acid Dilute}) (\text{Sp. Gr. Dilute})}$$

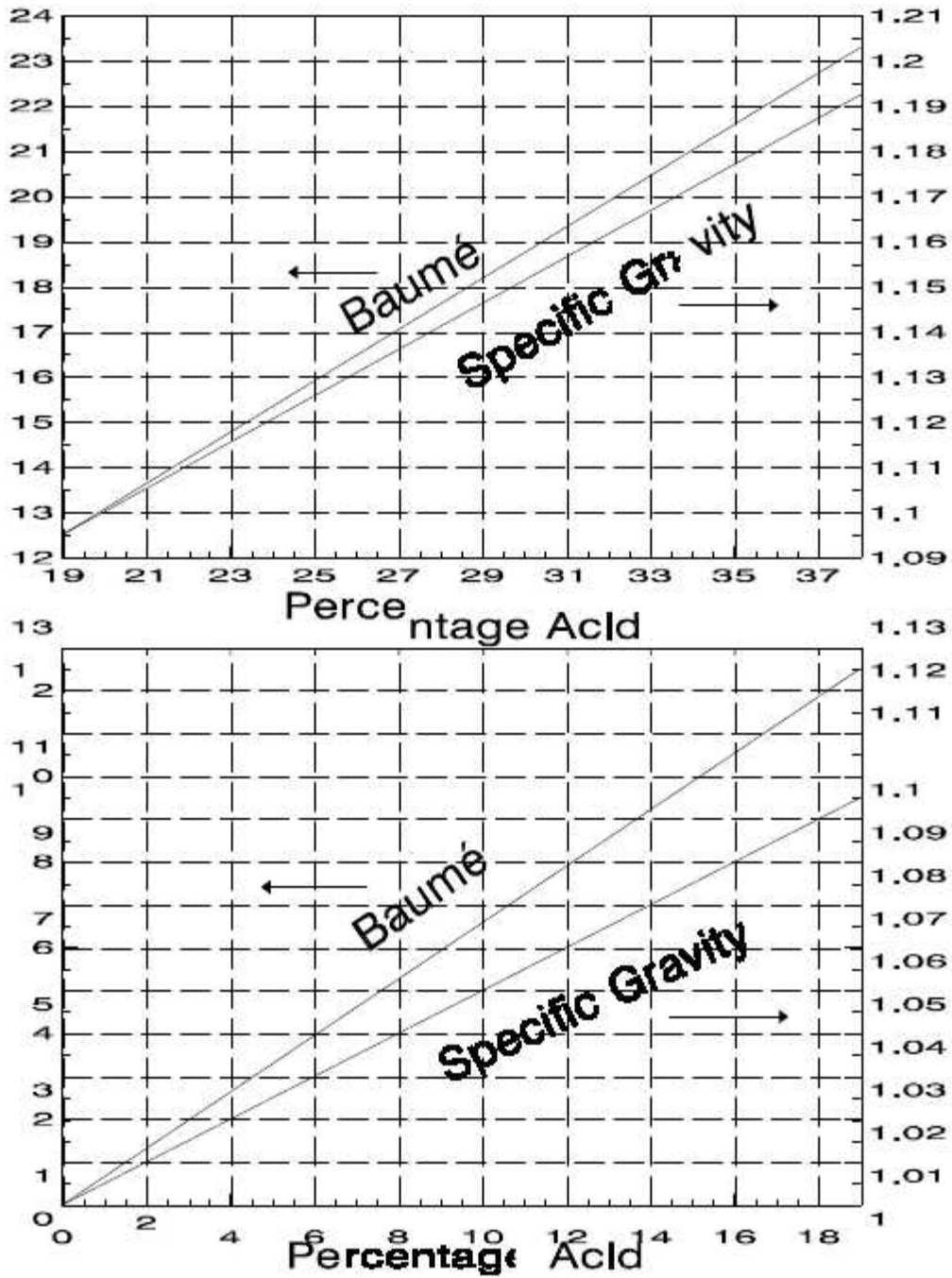


Figure 1



## **Résumé :**

Il arrive un moment dans la vie d'exploitation d'un gisement où on remarque une nette diminution de la production des puits ; Ce phénomène est dû soit à une déplétion naturelle de la pression du réservoir, soit à un endommagement de la formation.

L'endommagement peut avoir plusieurs sources différentes comme l'invasion de la formation par les fluides et les boues de forage ou du Work-Over qui vont provoquer l'altération de la perméabilité aux abords du puits.

Un type de traitement des puits utilisé pour améliorer la perméabilité des roches réservoirs. L'acidification consiste à pomper des acides dans le puits afin de dissoudre la roche, ce qui améliore la production en créant des canaux dans la roche pour permettre au pétrole et au gaz naturel d'atteindre le puits. Les acides peuvent également être utilisés pour dissoudre les débris trouvés dans le puits. L'acidification peut être plus appropriée que la fracturation hydraulique dans certaines situations.

## **Abstract:**

There comes a time in the life of exploitation of a deposit where there is a marked decrease in the production of wells; this phenomenon is due either to a natural depletion of the tank pressure, or to damage to the formation.

The damage may have several different sources such as the invasion of the formation by the fluids and drilling muds or Work-Over which will cause the alteration of the permeability around the well.

A type of well treatment used to improve the permeability of reservoir rocks. Acidification involves pumping acids into the well to dissolve the rock, improving production by creating channels in the rock to allow oil and natural gas to reach the well. Acids can also be used to dissolve debris found in the well. Acidification may be more appropriate than hydraulic fracturing in some situations.