

République Algérienne Démocratique et Populaire

Université SAAD DAHLAB BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie Des Procédés



THESE DE DOCTORAT LMD

En Génie des Procédés

Spécialité : Génie des procédés des matériaux

**Caractérisation, identification de la source et
prévention de la poudre noire dans les installations
gazières**

Présentée par

LAMRAOUI Sadjia

Soutenue le 12 juin 2025 devant le jury :

Pr. KHELIFA Abdellah	Université Blida 1	Président
Pr. BOURAS Omar	Université Blida 1	Examineur
Pr. BOUTOUMI Hocine	Université Blida 1	Examineur
Dr. KHODJA Mohamed	IAP SONATRACH	Examineur
Dr. AOUDJ Salaheddine	ENSTSA Sidi Abdellah	Directeur de thèse
Dr. IHDENE Zaher	DCR&D SONATRACH	Codirecteur de thèse
Dr. KADI Rabah	DCR&D SONATRACH	Invité

2024/2025

Résumé

La production du gaz à partir des puits d'hydrocarbures situés dans différentes zones du sud Algérien jusqu'aux complexes (GNL/GPL), est souvent confrontée à des problématiques opérationnelles impactant parfois la production et générant des coûts supplémentaires. L'une, des problématiques rencontrées, est la formation des dépôts en différentes positions du process de production et de transport du gaz. Les dépôts qui suscitent beaucoup de préoccupations demeurent ceux liées à la formation d'une poudre particulière connue sous le nom de poudre noire. La poudre noire (PN) est un phénomène mondial rencontré par la plupart des compagnies gazières avec une ampleur croissante. Elle peut se former le long de la chaîne du processus gazier et pourrait constituer une menace sérieuse pour les installations de gaz et l'intégrité du réseau. Pour éliminer ou réduire la présence de la poudre noire, il est indispensable de prime abord, de comprendre les sources et les mécanismes de leur formation. Ainsi, une investigation analytique ayant trait à la caractérisation des échantillons réels et représentatifs prélevés dans la chaîne de traitement, production et transport du gaz et GPL à SONATRACH, a été ainsi planifiée et accomplie. Plusieurs échantillons ont été mis à notre disposition à travers sa Direction Centrale Recherche et Développement (DCR&D) dans le cadre de cette étude en s'appuyant sur diverses techniques de pointe de caractérisation à savoir : DRX, FRX, l'analyse physico-chimique, la granulométrie à laser, MEB/EDX, la spectroscopie Raman, analyse thermique ATG/DSC, l'analyse élémentaire CHNOS et la magnétométrie VSM. L'étude analytique accomplie a été suivie par une synthèse expérimentale de poudre noire dans un réacteur HTHP pour simuler les conditions de production et de transport de ce fluide dans les installations gazières. En se basant sur l'exploitation des différents résultats ressortis des caractérisations et des expériences de synthèse de ces dépôts en laboratoire, différentes réactions mises en jeu, des mécanismes, des voies et des sources de formation ont été proposés, à l'exemple de réactions chimiques, corrosion chimique et bactérienne, interaction magnétique et précipitation, En outre, l'étude montre que la composition de la PN s'avère variable ; elle dépend du type du gisement, de la nature et composition du gaz, du type d'installation et du process , des matériaux constitutifs des équipements, des produits chimiques introduits et d'autres facteurs opérationnels (T, P,). A la lumière de nos conclusions de résultats, il a été proposé des recommandations utiles aux profits de positions d'installation, des solutions de rétention ou d'élimination des particules de la poudre noire dans le gaz brut et le GPL.

Mots clés : Gaz naturel, poudre noire, dépôts minéraux, caractérisation, mécanismes, sources de formation, déposition, magnétique, corrosion, oxydes de fer, sulfures de fer, carbonate de fer.

Abstract

The production of gas from hydrocarbon wells located in various areas of southern Algeria to the LNG/LPG complexes often faced with operational problems that sometimes impact production and generate additional costs. One of the problems encountered is the formation of deposits at various positions in the gas production and transport process. The deposits that cause most concern are those linked to the formation of a particulate powder known as black powder. Black powder (BP) is a worldwide phenomenon encountered by most gas companies on an increasing scale. It can form along the gas process chain. BP could pose a serious threat to gas installations and the integrity of the network. Additionally, to eliminate or reduce the presence of black powder, it is essential to understand the source and mechanism of its formation. Thus, an analytical investigation into the characterization of real, representative samples taken from SONATRACH's gas and LPG processing, production and transport chain was therefore planned and carried out. Several samples were made available to us through its Central Research and Development Department (DCR&D) as part of this study, using various cutting-edge characterization techniques such as : XRD, XRF, physico-chemical analysis, laser granulometry, SEM/EDX, Raman spectroscopy, TGA/DSC thermal analysis, CHNOS elemental analysis and VSM magnetometry. The analytical study was followed by an experimental synthesis of black powder in an HTHP reactor to simulate the conditions under which this fluid is produced and transported in gas installations. On the basis of the various results obtained from the characterization and synthesis experiments carried out on these deposits in the laboratory, the various reactions involved, the mechanisms, routes and sources of formation were proposed, such as chemical reactions, chemical and bacterial corrosion, magnetic interaction and precipitation, etc. In addition, the study shows that the composition of the BP is variable; It depends on the type of deposit, the nature and composition of the gas, the type of installation and process, the materials making up the equipment, the chemicals introduced and other operational factors (T, P,). In the light of our conclusions and results, we have proposed useful recommendations for the positioning of installations and solutions for retaining or eliminating black powder particles in raw gas and LPG.

Keywords: Natural gas, black powder, mineral deposits, LPG, characterization, mechanisms, sources of formation, deposition, magnetic, corrosion, iron oxide, iron sulfide, iron carbonate.

الملخص

غالبا ما يواجه إنتاج الغاز من آبار الهيدروكربونات الواقعة في مناطق مختلفة من جنوب الجزائر وصولا إلى المجمعات (GNL/GPL) مشاكل تشغيلية تؤثر أحيانا على الإنتاج و تؤدي إلى تكاليف إضافية. إحدى المشاكل التي تم مواجهتها هي تكوّن الرواسب في أماكن مختلفة من عملية الإنتاج و النقل الغاز. و تظل الرواسب التي تثير العديد من الأسئلة هي تلك المرتبطة بتكوين مسحوق جزئي يعرف باسم المسحوق الأسود. المسحوق الأسود (PN) هو ظاهرة عالمية تواجهها معظم شركات الغاز بشكل متزايد. قد يشكل المسحوق الأسود تهديداً خطيراً للمنشآت الغازية و سلامة الشبكة. للقضاء أو تقليل من وجود المسحوق الأسود، من الضروري أولاً فهم مصدره و آلية تكوينها. بناءً عليها، تم التخطيط لتحقيق تحليلي موسع يتعلق بتصنيف العينات الحقيقية و التمثيلية المأخوذة من سلسلة معالجة و نقل GPL و التي تم توفيرها لنا من قبل DCR&D/SONATRACH في إطار هذه الدراسة. تم استخدام العديد من تقنيات التوصيف المتقدمة: DRX، FRX، التحليل الفيزيائي-الكيميائي، تحديد حجم الجسيمات بالليزر، MEB/EDX، طيف Raman، ATG/DSC، التحليل العنصري CHNOS و VSM. الدراسة التحليلية تليها تلخيص تجريبي لتكوين المسحوق الأسود باستخدام مفاعل HTHP لمحاكاة ظروف إنتاج الغاز المسال في المنشآت الغازية. استناداً إلى نتائج التوصيفات و التجارب المخبرية، تم اقتراح تفاعلات و آليات و مسارات و مصادر مختلفة في حالة الرواسب الجزئية أثناء معالجة و إنتاج الغاز. GPL على سبيل أمثلة: التفاعلات الكيميائية، التآكل الكيميائي و البكتيري، التفاعل المغناطيسي، الترسيب. علاوة على ذلك، فإن تركيب المسحوق الأسود متغير؛ فهو يعتمد على الموقع الجغرافي، و طبيعة الغاز، و نوع المنشأة و العملية، و مواد المعدات، و المواد الكيميائية المدخلة و العوامل التشغيلية. كما ناقش اقتراح التوصيات المتعلقة بمواقع تركيب حلولاً لاحتجاز أو التخلص من جزيئات المسحوق الأسود في الغاز الخام و GPL.

الكلمات المفتاحية: الغاز الطبيعي، المسحوق الأسود، الرواسب المعدنية، GPL، التوصيف، مصادر التكوين والترسيب والمغناطيسية، الآليات، التآكل، أكسيد الحديد، كبريتيد الحديد، كربونات الحديد.

Remerciements

Quand un travail de thèse est bouclé et que l'heure des bilans est arrivée, des pensées particulières s'adressent à ceux qui ont soutenu la construction de cet œuvre accompli.

Tous d'abord, Nous remercions notre créateur « Allah », le Tout Puissant de nous avoir donné le courage, la santé, la patience et la volonté pour réaliser ce modeste travail.

Ce travail a été proposé et réalisé conjointement à *l'Université Saad Dahlab Blida 1* et la **Direction Centrale Recherche et Développement de la SONATRACH** Boumerdès dans le cadre d'une contribution dans un projet R&D relatif à une problématique de formation de dépôts de poudre noire dans la chaîne gazière de SONATRACH et résolution éventuelle.

J'adresse mes vifs remerciements et ma reconnaissance aux Responsables de ces deux Etablissements pour m'avoir permis de réaliser ce travail dans des conditions favorables et pour tous les moyens mis à ma disposition.

Ce fut très agréable de travailler sous la Direction de Mon Directeur de Thèse *Dr. AOUDJ Salaheddine* de l'Université de Blida 1 et du *Dr. IHDENE Zaher*, mon Encadreur à la DCRD SONATRACH. Ils ont toujours su trouver le temps nécessaire pour compléter ma formation scientifique et m'orienter sur le métier de chercheur. Je tiens à leur témoigner mon respect pour leur rigueur scientifique et ma gratitude pour la qualité de leurs orientations et de leur contribution à l'accomplissement profitable de ce travail. Je les remercie également pour tout leur soutien et leurs qualités humaines.

Mes vifs remerciements vont au *Pr. KHELIFA Abdellah* de l'Université Blida 1 pour son soutien scientifique dans ce domaine et pour l'honneur qu'il m'a accordé pour évaluer les résultats de notre thèse et présider le jury de ma soutenance, malgré les multiples obligations à sa charge.

Mes remerciements s'adressent, particulièrement aux *Pr. BOURAS Omar*, *Pr. BOUTOUMI Hocine* de l'Université de BLIDA 1 et du *Dr. KHODJA Mohamed* de l'Institut Algérien du Pétrole de SONATRACH, pour avoir accepté de faire partie de mon jury de soutenance et pour l'évaluation et expertise de nos résultats scientifiques au profit des problématiques opérationnelles. Je leur dois bien de ma reconnaissance.

Que *Dr. KADI Rabah* de la DCRD-SONATRACH, Chef du projet R&D suscitée, trouve ici mes remerciements les plus sincères pour toute son assistance et son aide dans ce domaine de ma thèse et également pour son accord pour participer en tant qu'invité à ce jury. Ses orientations scientifiques dans le cadre d'échantillonnages et de ce travail au profit du projet R&D sous sa direction, m'ont été d'un grand apport.

Je saisi cette occasion pour présenter mes remerciements et ma reconnaissance au *Pr. DEHBI Abdelouaheb*, Expert Algérien à PSI Suisse, pour l'apport scientifique et technique positif mis à notre disposition durant la réalisation de notre travail afin de les canaliser vers les solutions opérationnelles adéquates à la résolution de la problématique de la poudre noire.

L'occasion m'est permise également pour saluer et remercier *Mme. GUELIL Khadidja*, chef de Service Etudes Minéralogiques, Département sédimentologie de la Direction Géologie de la Division Laboratoires à SONATRACH pour sa contribution avérée dans les travaux analytiques, ses orientations et son accompagnement, m'ont été très précieux. Dans le même contexte, mes sincères remerciements vont à *M. LAOUZAI Abdelfattah*, *M. MOULA Tarek*, Chercheurs à la DCRD SONATRACH pour leur assistance et pour les échanges scientifiques partagés et l'intérêt qu'ils ont constamment manifesté à notre travail.

Je tiens à présenter mes sincères remerciements à *M. KHADRAOUI Sofiane*, Chef de département de Services Communs, Relais R&D et Support Technique à la DCRD et à ses collaboratrices *Mme.*

ELBEY Samira, Mme. MAHOUR Djamila, Mme.YAHI Lina, pour leur soutien et leur accompagnement permanent pour faire aboutir l'ensemble des travaux analytiques exprimés et moyens mis à notre disposition ainsi que leur contribution effective dans le cadre de ce travail.

Je suis reconnaissante à l'égard des tous les ingénieurs des différentes Directions et départements de la Division Laboratoires de SONATRACH qui ont apporté leur contribution à la réalisation d'une part importante de nos travaux analytiques et expérimentales, en particulier : *M. AZIZ Ramdane, M. IKHLEF Boualem, M. BOUAROUR Redouane, M. BENDAOUI Mourad, M.Y. BENDEBKA, Mme N. DIDOUCHE, M. HAMID Slimane, M. SLIMANE Fahem, Mme. OUKIL, Mme. SAIDI, M. BADJOU, M.DJEBLI Hocine, Mme. MAMECHE, M. N.SAIGHI et M. Yacine SAIDANI (TRC HEH), Souad TACHEMA et Yasmine GUERFI (AST-DP-EP).*

Que les responsables, Ingénieurs et techniciens des activités de la chaîne gazière de la SONATRACH, particulièrement, les activités EP (DP, AST, JV GAS, GTFT, HRM), TRC (HEH, HRM) et GP1Z (LQS), soit assurés de notre reconnaissance et de nos vifs remerciements pour leur contribution et orientations opérationnelles objectives et pour leur collaboration scientifique et technique permanente.

Mes remerciements s'adressent à *M.A. ARABI, M.S. OUYAHIA, M. L. ABBASSEN, M. A. BELOUNIS, M. O. BOULDREOUA, M. H. B BOUKEROUCHE, M. A. BENCHOUK, Mme K. IGHIL AHRIZ, Mme O.W. HASSEN, Mme A. AMI, Mme A. SIFI, M.S. BOUMRAR, M R. MERCHICHI, Mme W. HENTABLI* de la DCRD, *M. M. GUIATNI et M. S. BELKHIRI* de l'EMP, *M.Y. BOUCHEFA* (USTHB) et à tous les collègues rencontrés à la DCRD/SONATRACH, de l'Université Saad Dahlab Blida 1, de la DLAB/EPSONATRACH et de l'USTHB pour les échanges scientifiques positifs partagés. Il en est de même aux collègues du plateau technique d'analyses physicochimiques de l'USTHB et du CRAPC pour leur collaboration. L'occasion m'est permise également, pour présenter mes sincères remerciements aux responsables et Ingénieurs des laboratoires DCRD, la Division Laboratoires et l'Unité RFCC de la Raffinerie d'Alger pour leur accueil et explications durant nos passages pour bref training au sein de leurs structures.

J'adresse mes vifs remerciements aux responsables de la Post- graduation et de la faculté de technologie de l'Université de Blida 1 et aux responsables du bureau formation à la DCRD pour leur accompagnement et assistance administrative favorables.

Ma pensée et ma gratitude vont à tous mes Enseignants et Professeurs de l'Université Blida 1 qui ont contribué à ma formation en génie des procédés que soit en graduation ou en post graduation. La qualité scientifique et la pédagogie de leur enseignement m'ont été très profitables durant mes travaux de thèse.

Mes remerciements les plus chaleureux s'adressent à ma famille qui m'a soutenue tout au long de ma vie. Mon très cher Père *LAMRAOUI Mohamed*, ma très chère maman *YOUSFI Faouzia*, mes chères sœurs *Louisa* et son mari *Seif eddine*, *Amina* et son mari *Ali*, *Meriem* et son mari *AbdElrahim* et *Mounia* et son mari *Mohamed*, mon chère frère *AbdElmalek Anis* et mes chères petits neveux et nièces : *Mohamed Tahar, Anfal Marwa, Afnan Yesmine, AbdElraouf, Ikhlas, A'laa, Mohamed Islam, Djenna et Ibrahim*, et à toute la famille *LAMRAOUI* et la famille *YOUSFI*, j'ai pu trouver auprès d'eux un soutien moral précieux et un accompagnement sans cesse le long des années de thèse et je ne saurais les remercier assez.

Enfin, j'exprime ma reconnaissance envers mes collègues des laboratoires à l'Université Blida 1 et à la DCRD, en particulier *BOURREK Malika, BEN HAYA Rima, ZOURDANI Rania, MECHOUK Celia, DIDOUH Hadjer, KERROUCHE Fadoua, BOURICHE Sabrina, CHABOU Aziza et LAZELA Kahina*, pour l'ambiance scientifique et conviviale vécues ensemble le long de la durée de cette thèse.

Sans autant oublier toute personne ayant contribué de près ou de loin à mes travaux de thèse et à ma formation à l'Université Saad Dahlab Blida 1 et à la SONATRACH.

Table des matières

Résumé

Remerciements

Liste des figures

Liste des tableaux

Abréviations

Introduction générale

Synthèse bibliographique

Chapitre 1 : Opportunités du gaz naturel

1.1 Généralité sur le gaz naturel.....	8
1. 2 Traitement et production du gaz de vente /GPL.....	9
1.2.1 La détente.....	9
1.2.2 La démercurisation	10
1.2.3 Décarbonatation.....	10
1.2.4. Déshydratation.....	11
1.2.5 Désulfuration.....	11
1.2.6 Fractionnement des hydrocarbures.....	12
1.3. Gaz naturel liquéfié GNL et gaz pétrole liquéfié GPL.....	13
1.3.1. Gaz naturel liquéfié GNL.....	13
1.3.2 Gaz pétrole liquéfié GPL.....	13
1.4 Problèmes rencontrés dans la chaine gazière	14
1.4.1 Paramètres influençant la formation des dépôts dans la chaine gazière.....	15
1.4.2 Dépôts produits au cours du traitement et production du Gaz/GPL.....	19

Chapitre 2 : Problématiques de formation de la poudre noire

Introduction.....	23
2.1 Phénomène de la poudre noire	23
2.2 Sources de formation de la poudre noire.....	24
2.2.1 Précipitation chimique	24
2.2.2 Corrosion chimique et l'Érosion.....	24
2.2.3 Corrosion bactérienne.....	25
2.3 Impacts liés à la présence de la poudre noire.....	26
2.4 Caractérisation de la poudre noire (revue bibliographique).....	27
2.5 Mécanismes de formation de la poudre noire.....	33
2.5.1 Mécanisme de formation du sulfure de fer.....	33
2.5.2 Mécanisme de formation du carbonate de fer.....	35
2.5.3 Mécanisme de formation des oxydes de fer.....	36
2.6 Solutions de rétention et de détection de la poudre noire.....	39
2.6.1 Filtres à cartouche.....	39
2.6.2. Séparateurs cycloniques et filtres à cartouche.....	39
2.6.3 Systèmes de coalescence liquide/gaz.....	40
2.6.4 Systèmes de coalescence liquide/liquide.....	40
2.6.5 Méthodes de nettoyage mécanique et chimique.....	40
2.6.6 Atténuation de la corrosion.....	41
2.6.7 Les filtres magnétiques.....	42

Etudes expérimentales

Chapitre 3 : Matériels et méthodes

3.1 Phénomène de poudre noire dans les activités gazières à SONATRACH.....	45
--	----

3.2 Etude analytique : sources et mécanismes de formation de la poudre noire....	49
3.2.1 Echantillonnage et démarche analytique.....	49
3.2.2 Description des positions du process et des échantillons étudiés.....	51
3.2.3 Analyse et caractérisation des dépôts examinés.....	54
3.2.3.1 Analyse de la composition physico-chimique des dépôts.....	54
3.2.3.2 L'étude minéralogique par DRX.....	54
3.2.3.3 Etude de composition élémentaire chimique par FRX.....	55
3.2.3.4 Etude de distribution de taille par granulométrie laser.....	56
3.2.3.5 Etude de la morphologie à l'aide d'un microscope MEB/EDX.....	56
3.2.3.6 Caractérisation des dépôts par spectroscopie Raman.....	56
3.2.3.7 Caractérisation des propriétés thermique par ATG/DSC	57
3.2.3.8 Détermination de la compositions organique par analyse élémentaire CHNOS.....	57
3.2.3.9 Caractérisation des propriétés magnétique par VSM.....	58
3.3 Synthèse expérimentale de poudre noire.....	58
3.3.1. Expérimentation et méthodologie.....	59
3.3.1.1 Matériaux et réactifs	59
3.3.1.2 Protocole opératoire	61
3.3.2 Expérimentations réalisées.....	62
3.3.2.1 Effet de présence de l'eau de gisement sur la formation de la poudre noire	62
3.3.2.2 Effet de présence du gaz brut sur la formation de la poudre noire.....	63
3.3.2.3 Etude des cas des prélèvements réels de la poudre noire transportée.....	63
 Chapitre 4 : Caractérisation de la poudre noire (Etudes analytiques)	
4.1 Etude des compositions physico-chimiques.....	67
4.1.1. Unité 1.....	67

4.1.2. Unité 3.....	67
Discussion	68
4.2 Caractérisation minéralogique par DRX.....	68
4.2.1. Unité 1.....	69
4.2.2. Unité 2.....	72
4.2.3. Unité 3.....	75
Discussion	77
4.3 Détermination de la composition élémentaire chimique des dépôts par FRX...	81
4.3.1. Unité 1.....	81
4.3.2. Unité 2.....	82
4.3.3. Unité 3.....	83
Discussion	84
4.4 Etude de la distribution de taille par granulométrie laser.....	84
4.4.1. Unité 1.....	84
4.4.2. Unité 2.....	87
4.4.3. Unité 3.....	91
Discussion	93
4.5 Etude de la morphologie par d'un MEB/EDX.....	93
4.5.1. Unité 1.....	93
4.5.2. Unité 2.....	96
4.5.3. Unité 3.....	99
4.6 Caractérisation structurale des dépôts par spectroscopie Raman.....	100
4.6.1. Unité 1.....	100
4.6.2. Unité 2.....	106

4.6.3. Unité 3.....	111
4.7 Caractérisation des propriétés thermique par ATG/DSC.....	114
4.7.1. Unité 1.....	114
4.7.2. Unité 2.....	119
4.7.3. Unité 3.....	124
4.8 Détermination des compositions organiques par l'analyse élémentaire CHNOS.....	127
4.8.1. Unité 1.....	127
4.8.2. Unité 2.....	128
4.8.3. Unité 3.....	128
Discussion	129
4.9 Etude des propriétés magnétique par magnétométrie VSM.....	129
4.9.1. Unité 1.....	129
4.9.2. Unité 2.....	133
4.9.3. Unité 3.....	135
Discussion.....	138

Chapitre 5 : Synthèse expérimentale de poudre noire

5.1. Effet de présence de l'eau de gisement sur la formation de la poudre noire....	140
5.1.1 L'étude minéralogique par DRX du dépôt récupéré.....	140
5.1.2 L'étude de la morphologie à l'aide d'un MEB/EDX du dépôt récupéré.....	141
5.1.3 L'étude de la morphologie à l'aide d'un MEB/EDX du coupon récupéré.....	141
5.2. Effet de présence du gaz brut sur la formation de la poudre noire.....	143
5.2.1 L'étude minéralogique par DRX du dépôt récupéré.....	143
5.2.2 L'étude de la morphologie à l'aide d'un MEB/EDX du dépôt récupéré.....	144
5.2.3 L'étude de la morphologie à l'aide d'un MEB/EDX du coupon récupéré.....	145

5.3. Interprétations des résultats de synthèse des dépôts de poudre noire.....	147
5.4 Caractérisation des échantillons réels de poudre noire transportés.....	148
5.4.1 L'étude minéralogique par DRX.....	148
5.4.2 L'étude de la morphologie à l'aide d'un MEB/EDX.....	151
5.4.3 L'étude de distribution de taille par granulométrie laser.....	153
Conclusion générale.....	158
Références	
Annexes	

Liste des figures

Figure 1.1	: Cartographie du Réseau de Transport en Algérie (année 2024)	14
Figure 1.2	: L'échelle de gravité de la corrosion douce en fonction de la pression partielle de CO ₂	18
Figure 1.3	: Dépôt du carbonate de calcium CaCO ₃	19
Figure 1.4	: Dépôt du sulfate de baryum (BaSO ₄).....	20
Figure 1.5	: Dépôt chlorure de sodium NaCl.....	20
Figure 1.6	: Poudre noire sèche dans les pipelines de gaz naturel.....	21
Figure 2.1	: La poudre noire présente sous la forme d'une poudre sèche ou humide.....	23
Figure 2.2	: La poudre noire (caractère pyrophorique) après avoir été retirés d'un séparateur de filtre.....	26
Figure 2.3	: Roue d'un compresseur centrifuge érodée par de la poudre noire.....	27
Figure 2.4	: Diffractogramme pour un échantillon de poudre noire collecté lors du raclage de nettoyage du pipeline HP-063.....	28
Figure 2.5	: Diffractogramme pour un échantillon de poudre noire collecté lors du raclage de nettoyage du pipeline CO-049.....	28
Figure 2.6	: Image MEB d'un échantillon de poudre noire en amont d'un filtre à un grossissement de 8000	29
Figure 2.7	: L'analyse FRX de la poudre noire.....	30
Figure 2.8	: L'image MEB de la poudre noire collectée du filtre en amont à différents grossissements.....	30
Figure 2.9	: Résultats TG-DTA des échantillons de poudre noire.....	32
Figure 2.10	: Mécanisme de la corrosion microbiologiquement influencée (MIC) du fer par les bactéries sulfato-réductrices.....	34
Figure 2.11	: Schéma représente le mécanisme de formation du carbonate de fer.....	36
Figure 2.12	: Processus de corrosion par piqûres en présence d'une contrainte SRB.....	39
Figure 2.13	: Schéma représentatif du processus de raclage des pipelines.....	41
Figure 2.14	: Racleurs de nettoyage mécanique.....	41

Figure 2.15	: Racleur applicateur d'inhibiteur de corrosion V-JET ^{MD}	42
Figure 3.1	: Les dépôts minéraux et la poudre noire en fonction de sa position dans le process sis au sud Algérien.....	52
Figure 3.2	: Schéma simplifié du processus de traitement et de production du GPL avec indication des points d'échantillonnage du dépôt.....	52
Figure 3.3	: Réacteur et le coupon en fin de réaction.....	62
Figure 3.4	: Particules déposées et particules en suspension générées durant l'expérience en présence du gaz brut	63
Figure 3.5	: Filtres à cartouches neuve et usagée.....	64
Figure 3.6	: Séparation sélective des compositions de poudre noire constituée de partie magnétique et autres minéraux (échantillons transportés).....	65
Figure 3.7	: Séparation sélective des compositions de poudre noire constituée de partie magnétique et autres minéraux (échantillons retenus sur filtre à cartouches).....	65
Figure 4.1	: Diffractogramme d'un dépôt prélevé en tête de puits (Unité 1).	69
Figure 4.2	: Diffractogramme d'un dépôt prélevé du traitement de gaz « Déshydratation » (Unité 1).....	70
Figure 4.3	: Diffractogramme d'un dépôt récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur » (Unité 1).....	71
Figure 4.4	: Diffractogramme d'un dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats « Débutaniseur » (Unité 1).....	72
Figure 4.5	: Diffractogramme d'un dépôt prélevé à la tête de puits (Unité 2).....	73
Figure 4.6	: Diffractogramme d'un dépôt prélevé du traitement de gaz « Dehydration ».....	73
Figure 4.7	: Diffractogramme d'un dépôt récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur » (Unité 2).....	74
Figure 4.8	: Diffractogramme d'un dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats « Débutaniseur» (Unité 2).....	75
Figure 4.9	: Diffractogramme d'un dépôt récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur » (Unité 3).....	76

Figure 4.10	: Diffractogramme d'un dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats « Débutaniseur » (Unité 3).....	76
Figure 4.11	: Histogramme de la distribution des différentes phases granulométriques de l'échantillon prélevé en tête de puits (Unité 1).....	85
Figure 4.12	: Histogramme de la distribution des différentes phases granulométriques de l'échantillon récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur» (Unité 1).....	86
Figure 4.13	: Histogramme de la distribution des différentes phases granulométriques de l'échantillon récupéré du séparateur GPL/condensats « Débutaniseur» (Unité 1).....	86
Figure 4.14	: Les courbes de fréquences cumulées des trois dépôts (Unité 1)	87
Figure 4.15	: Histogramme de la distribution des différentes phases granulométriques de l'échantillon prélevé en tête de puits (Unité 2).....	88
Figure 4.16	: Histogramme de la distribution des différentes phases granulométriques de l'échantillon prélevé de la colonne de déshydratation (Unité 2).....	89
Figure 4.17	: Histogramme de la distribution des différentes phases granulométriques de l'échantillon récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur» (Unité 2).....	89
Figure 4.18	: Histogramme de la distribution des différentes phases granulométriques de l'échantillon récupéré du séparateur GPL/condensats « Débutaniseur » (Unité 2).....	90
Figure 4.19	: Les courbes de fréquences cumulées des quatre dépôts (Unité 2).....	90
Figure 4.20	: Histogramme de la distribution des différentes phases granulométriques de l'échantillon récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur» (Unité 3).....	91
Figure 4.21	: Histogramme de la distribution des différentes phases granulométriques de l'échantillon récupéré du séparateur GPL/condensats « Débutaniseur» (Unité 3).....	92
Figure 4.22	: Les courbes de fréquences cumulées de deux dépôts (Unité 3)	92

Figure 4.23	: Photomicrographies MEB-EDX du dépôt prélevé en tête de puits (les particules varient de 50µm à un grossissement de 1208x) (Unité 1).....	94
Figure 4.24	: Photomicrographies MEB-EDX du dépôt prélevé du traitement de gaz « Déshydratation »(les particules varient de 50µm à un grossissement de 2052x) (Unité 1).....	95
Figure 4.25	: Photomicrographies MEB-EDX de dépôts récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur»(les particules varient de 30µm à un grossissement de 3000x) (Unité 1).....	95
Figure 4.26	: Photomicrographies MEB-EDX du dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats « Débutaniseur» (les particules vont de 50µm à un grossissement de 1043x) (Unité 1).....	96
Figure 4.27	: Photomicrographies MEB-EDX du dépôt prélevé en tête de puits (les particules varient de 200µm à un grossissement de 400x) (Unité 2).....	97
Figure 4.28	: Photomicrographies MEB-EDX du dépôt prélevé du traitement de gaz « Déshydratation »(les particules varient de 20µm à un grossissement de 3598x) (Unité 2).....	97
Figure 4.29	: Photomicrographies MEB-EDX de dépôts récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur»(les particules varient de 50µm à un grossissement de 1389x) (Unité 2).....	98
Figure 4.30	: Photomicrographies MEB-EDX du dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats « Débutaniseur»(les particules vont de 100µm à un grossissement de 1000x) (Unité 2).....	98
Figure 4.31	: Photomicrographies MEB-EDX du dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats « Débutaniseur»(les particules vont de 200µm à un grossissement de 500x) (Unité 3).....	99
Figure 4.32	: Spectre Raman du dépôt prélevé en tête de puits obtenu avec un laser incident de 532nm, avec agrandissement à deux endroits (A et B) dans deux ondes différentes (Unité 1).....	101
Figure 4.33	: Spectre Raman du dépôt prélevé en tête de puits obtenu avec un laser incident de 785nm, avec agrandissement à deux endroits (A et B) dans deux ondes différentes (Unité 1).....	102

Figure 4.34 : Spectre Raman du dépôt prélevé du traitement de gaz « Déshydratation » obtenu avec un laser incident de 532nm, avec agrandissement à deux endroits (A et B) dans deux ondes différentes (Unité 1).....	103
Figure 4.35 : Spectre Raman du dépôt prélevé du traitement de gaz « Déshydratation » obtenu avec un laser incident de 785nm (Unité 1).....	103
Figure 4.36 : Spectre Raman du dépôt récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur» obtenu avec un laser incident de 532nm, avec agrandissement à deux endroits (A et B) dans deux ondes différentes (Unité 1).....	104
Figure 4.37 : Spectre Raman du dépôt récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur» obtenu avec un laser incident de 785nm (Unité 1).....	104
Figure 4.38 : Spectre Raman du dépôt récupéré du séparateur LPG/condensats « Débutaniseur » obtenu avec un laser incident de 532nm (Unité 1).....	105
Figure 4.39 : Spectre Raman du dépôt récupéré du séparateur LPG/condensats « Débutaniseur » obtenu avec un laser incident de 785nm (Unité 1).....	106
Figure 4.40 : Spectre Raman du dépôt prélevé du traitement de gaz « Déshydratation » obtenu avec un laser incident de 532nm, avec agrandissement à deux endroits (A et B) dans deux ondes différentes (Unité 2).....	107
Figure 4.41 : Spectre Raman du dépôt prélevé du traitement de gaz « Déshydratation » obtenu avec un laser incident de 785nm (Unité 2).....	108
Figure 4.42 : Spectre Raman du dépôt récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur» obtenu avec un laser incident de 532nm (Unité 2).....	109
Figure 4.43 : Spectre Raman du dépôt récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur» obtenu avec un laser incident de 785nm (Unité 2).....	99

Figure 4.44	: Spectre Raman du dépôt récupéré du séparateur LPG/condensats « Débutaniseur » obtenu avec un laser incident de 532nm (Unité 2).....	110
Figure 4.45	: Spectre Raman du dépôt récupéré du séparateur LPG/condensats « Débutaniseur » obtenu avec un laser incident de 785nm (Unité 2).....	110
Figure 4.46	: Spectre Raman du dépôt récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur » obtenu avec un laser incident de 532nm (Unité 3).....	111
Figure 4.47	: Spectre Raman du dépôt récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur » obtenu avec un laser incident de 785nm (Unité 3).....	112
Figure 4.48	: Spectre Raman du dépôt récupéré du séparateur LPG/condensats « Débutaniseur » obtenu avec un laser incident de 532nm (Unité 3).....	113
Figure 4.49	: Spectre Raman du dépôt récupéré du séparateur LPG/condensats « Débutaniseur » obtenu avec un laser incident de 785nm (Unité 3).....	113
Figure 4.50	: Analyse thermique du dépôt prélevé en tête de puits par ATG et DTG (Unité 1).....	114
Figure 4.51	: Analyse thermique du dépôt prélevé en tête de puits par ATG et DSC (Unité 1).....	115
Figure 4.52	: Analyse thermique du dépôt prélevé du traitement de gaz « Déshydratation » par ATG et DTG (Unité 1).....	116
Figure 4.53	: Analyse thermique du dépôt prélevé du traitement de gaz « Déshydratation » ATG et DSC (Unité 1).....	116
Figure 4.54	: Analyse thermique du dépôt récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur » par ATG et DTG (Unité 1).....	117
Figure 4.55	: Analyse thermique du dépôt récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur » ATG et DSC (Unité 1).....	117
Figure 4.56	: Analyse thermique du dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats « Débutaniseur » par ATG et DTG (Unité 1).	118

Figure 4.57 : Analyse thermique du dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats « Débutaniseur » par ATG et DSC (Unité 1)..	118
Figure 4.58 : Analyse thermique du dépôt prélevé en tête de puits par ATG et DTG (Unité 2).....	119
Figure 4.59 : Analyse thermique du dépôt prélevé en tête de puits ATG et DSC (Unité 2).....	120
Figure 4.60 : Analyse thermique du dépôt prélevé du traitement de gaz « Déshydratation » par ATG et DTG (Unité 2).....	121
Figure 4.61 : Analyse thermique du dépôt prélevé du traitement de gaz « Déshydratation » par ATG et DSC (Unité 2).....	121
Figure 4.62 : Analyse thermique du dépôt récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur» par ATG et DTG (Unité 2).....	122
Figure 4.63 : Analyse thermique du dépôt récupéré du séparateur du gaz «Dééthaniseur»ATG et DSC (Unité 2).....	123
Figure 4.64 : Analyse thermique du dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats « Débutaniseur » par ATG et DTG (Unité 2)	123
Figure 4.65 : Analyse thermique du dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats « Débutaniseur » par ATG et DSC (Unité 2)	124
Figure 4.66 : Analyse thermique du dépôt récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur » par ATG et DTG (Unité 3).....	125
Figure 4.67 : Analyse thermique du dépôt récupéré du séparateur du gaz «Dééthaniseur »par ATG et DSC (Unité 3).....	125
Figure 4.68 : Analyse thermique du dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats « Débutaniseur» par ATG et DTG (Unité 3).	126
Figure 4.69 : Analyse thermique du dépôt récupéré du séparateur LPG/condensats « Débutaniseur » par ATG et DSC (Unité 3).	126
Figure 4.70 : Cycles d'hystérésis du dépôt prélevé en tête de puits (Unité 1)	130
Figure 4.71 : Cycles d'hystérésis du dépôt prélevé du traitement de gaz « Déshydratation » (Unité 1).....	131
Figure 4.72 : Cycles d'hystérésis du dépôt récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur » (Unité 1).....	131
Figure 4.73 : Cycles d'hystérésis du dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats « Débutaniseur » (Unité 1).....	132

Figure 4.74	: Cycles d'hystérésis du dépôt prélevé du traitement de gaz « Déshydratation » (Unité 2).....	133
Figure 4.75	: Cycles d'hystérésis du dépôt récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur » (Unité 2).....	134
Figure 4.76	: Cycles d'hystérésis du dépôt récupéré du séparateur LPG/condensats « Débutaniseur » (Unité 2).....	134
Figure 4.77	: Cycles d'hystérésis du dépôt récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur» (Unité 3).....	136
Figure 4.78	: Cycles d'hystérésis du dépôt récupéré du séparateur LPG/condensats « Débutaniseur » (Unité 3).....	137
Figure 5.1	: Diffractogramme du dépôt synthétisé.....	140
Figure 5.2	: Photomicrographies MEB-EDX du dépôt synthétisé, les particules varient de 200µm à un grossissement de 400x.....	141
Figure 5.3:	: Photomicrographies MEB-EDX du coupon, les particules varient de 20µm à un grossissement de 5000x.....	142
Figure 5.4	: EDX Mapping du coupon en acier X70, les particules varient de 1mm à un un grossissement de 100x.....	143
Figure 5.5	: Diffractogramme du dépôt synthétisé.....	144
Figure 5.6	: Photomicrographies MEB-EDX du dépôt, les particules varient de 100µm à un grossissement de 557x.....	144
Figure 5.7	: Photomicrographies MEB-EDX du coupon, les particules varient de 20µm à un grossissement de 3570x.....	145
Figure 5.8	: EDX Mapping du coupon en acier X70, les particules varient de 1mm à un grossissement de 100x.....	146
Figure 5.9	: Spectre DRX de poudre noire/cartouche « phase 1 » (majoritairement magnétique) + autres minéraux et sable.	149
Figure 5.10	: Spectre de poudre noire/ cartouche « phase 2 » (majoritairement non- magnétique minéraux et sable) + autres oxydes de fer.....	150
Figure 5.11	: Spectre DRX de poudre noire transport et filtrée.....	151
Figure 5.12	: Photomicrographies MEB du dépôt poudre noire/ cartouche « phase 1 », les particules varient de 20µm à un grossissement de 3554x.....	152

Figure 5.13	: Photomicrographies MEB du dépôt poudre noire/ cartouche « phase 2 », les particules varient de 40µm à un grossissement de 2225x.....	152
Figure 5.14	: Photomicrographies MEB du dépôt poudre noire transport et filtrée, les particules varient de 20µm à un grossissement de 4947x.....	153
Figure 5.15	: Courbe de distribution granulométrique de poudre noire/cartouche « phase 1 » (majoritairement magnétique) + autres minéraux et sable.....	154
Figure 5.16	: La distribution granulométrique poudre noire/cartouche «phase 2» (majoritairement non- magnétique minéraux et sable) + autres oxydes de fer.....	154
Figure 5.17	: Courbe de distribution granulométrique de poudre noire transport et filtrée.....	155

Liste des tableaux

Tableau 1.1	: La composition moyenne du gaz du flux d'alimentation.....	8
Tableau 1.2	: Critère de qualité du gaz naturel.....	11
Tableau 1.3	: Facteurs influençant la formation des dépôts.....	17
Tableau 2.1	: Source possible de constituants de la poudre noire.....	25
Tableau 2.2	: Composition des échantillons provenant de gazoducs analysés par spectrométrie de masse à plasma couplée (ICP-MS).....	29
Tableau 2.3	: Résultats d'analyse DRX des échantillons de poudre noire.....	31
Tableau 2.4	: Résultats de l'analyse FT/IR des échantillons de poudre noire (nombre d'onde 700 ~ 1000 cm ⁻¹).....	32
Tableau 3.1	: Une inspection visuelle sur la couleur et l'aspect physique des échantillons.....	53
Tableau 3.2	: Composition chimique de l'acier X70.....	59
Tableau 3.3	: Résultats de l'analyse physico-chimique de l'eau de gisement...	60
Tableau 3.4	: La composition du gaz utilisé pour la synthèse expérimentale de la poudre noire.....	60
Tableau 4.1	: Résultats de l'analyse physique des dépôts prélevés du process de traitement de gaz/GPL de l'Unité 1.....	67
Tableau 4.2	: Résultats de l'analyse physique des dépôts prélevés du process de production de gaz/GPL de l'Unité 3.....	68
Tableau 4.3	: Résultats des compositions chimiques de l'Unité 1 par FRX exprimés en pourcentage massique (%)......	82
Tableau 4.4	: Résultats des compositions chimiques de l'Unité 2 par FRX exprimés en pourcentage massique (%)......	83
Tableau 4.5	: Résultats des compositions chimiques de l'Unité 3 par FRX exprimés en pourcentage massique (%)......	83
Tableau 4.6	: Résultats de la distribution granulométrique des particules de la poudre noire (Unité 1).	87
Tableau 4.7	: Résultats de la distribution granulométrique des particules de la poudre noire (Unité 2).	91
Tableau 4.8	: Résultats de la distribution granulométrique des particules de la poudre noire (Unité 3).....	93

Tableau 4.9	: Composition élémentaire des échantillons prélevés dans la chaîne de production du GPL (Unité 1).....	127
Tableau 4.10	: Composition élémentaire des échantillons prélevés dans la chaîne de production du GPL (Unité 2).....	128
Tableau 4.11	: Composition élémentaire des échantillons prélevés dans la chaîne de production du GPL (Unité 3).	128
Tableau 4.12	: Valeurs de l'aimantation à saturation M_s , de l'aimantation rémanente M_r , du champ coercitif H_c et le rapport de quadrature (M_r/M_s) (Unité 1).....	132
Tableau 4.13	: Valeurs de l'aimantation à saturation M_s , de l'aimantation rémanente M_r , du champ coercitif H_c et le rapport de quadrature (M_r/M_s) (Unité 2).....	135
Tableau 4.14	: Valeurs de l'aimantation à saturation M_s , de l'aimantation rémanente M_r , du champ coercitif H_c et le rapport de quadrature (M_r/M_s) (Unité 3).....	137
Tableau 5.1	: Résultats de la distribution granulométrique.....	155

Abréviations et symboles chimiques

Al₂O₃	: Alumine
Al(OH)₃	: Hydroxyde d'aluminium
API	: American petroleum institut
ATG	: Analyse thermogravimétrique
BaCl₂	: Chlore de baryum
BaSO₄	: Barite
BP	: Black powder
BSR	: Bactéries sulfato-réductrices (réduction bactérienne de sulfate)
C₅⁺	: Condensate
CaCO₃	: Calcite
CaSO₄	: Gypse
CDP	: Dépolarisation cathodique
CH₂O	: Méthanal ou formaldéhyde ou aldéhyde formique
CHNOS	: Analyse élémentaire (carbone, hydrogène, azote, oxygène et soufre)
CO₂	: Dioxyde de carbone
CSTF	: Centre de Stockage et de Transfert des hydrocarbures
DCR&D	: Direction centrale recherche et développement
DEG	: Diéthylèneglycol
DRX	: La Diffraction des Rayons X
DSC	: La calorimétrie différentielle à balayage
DTA	: L'analyse thermique différentielle
DTG	: Thermogravimétrique différentiel
EDX	: Spectroscopie à dispersion d'énergie
Fe²⁺	: Ions ferreux
Fe³⁺	: Ions ferriques
FeCO₃	: La sidérite
Fe(OH)₃	: Hydroxyde ferrique
Fe₂O₃	: Hématite
Fe₃O₄	: Magnétite
FeO(OH)	: L'oxy-hydroxyde de fer
FeOH_(ad)	: Le complexe intermédiaire adsorbé à la surface du métal
FeS	: Mackinawite
FeS	: Pyrrhotite
FeS₂	: Pyrite
FRX	: Spectromètre de fluorescence des rayons X
FT/IR	: Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
GC-MS	: Chromatographie en phase gazeuse couplé à une spectroscopie de masse
GN	: Gaz naturel
GNL	: Gaz naturel liquéfié
GPL	: Gaz pétrole liquéfié
H₂CO₃	: L'acide carbonique

H₂S	: Sulfure d'hydrogène
Hc	: Coercivité
HP	: Haute pression
HPHT	: Haute pression et Haute température
HS⁻	: L'ion hydrogénosulfure ou hydrosulfure
ICP-MS	: Spectrométrie de masse à plasma couplée
IOB	: Les bactéries oxydant le fer
KOC	: Kuwait petroleum corporation
LII	: La limite inférieure d'inflammabilité
LNG	: Liquefied natural gas
LPG	: Liquefied petroleum gas
LSI	: Limite supérieure d'inflammabilité
MEA	: Monoéthanolamine (C ₂ H ₅ ONH ₂)
MEB	: Microscope électronique à balayage
MIC	: Corrosion sous influence microbienne
Ms	: L'aimantation à saturation
Mr	: L'aimantation rémanente
NACE	: National Association of Corrosion Engineers
NaCl	: Halite
NaHCO₃	: Ion bicarbonate de sodium
Na₂SO₄	: Sulfate de sodium
ng/Nm³	: Nanogrammes par normal mètre cube
OD	: L'oxygène dissous
Oe	: Oersted
PN	: Poudre noire
ppm	: Partie par million
SEM	: Scanning electron microscopy
SiO₂	: Quartz
SRB	: Sulfate reducing bacteria
SONATRACH	: Société Nationale pour la Recherche, la Production, le Transport, la Transformation, et la Commercialisation des Hydrocarbures
Spec	: Spécification
TEG	: Le Triéthylèneglycol
TSR	: Thermochemical sulfate reduction
VSM	: Vibrating sample magnetometer
XRD	: X-Ray diffraction spectroscopy
XRF	: X-Ray fluorescence spectrometry
X70	: Grade de l'acier au carbone manganèse utilisé pour le transport des hydrocarbures sous une pression de service de 70 bars.
α-FeO(OH)	: Goethite
γ-FeO(OH)	: Lépidocrocite
γ-Fe₂O₃	: Maghémite
5L	: Spécification à l'Organisation Internationale de Normalisation

Introduction générale

Au cours des dernières décennies, la demande énergétique mondiale a connu une hausse significative [1]. Le gaz naturel, en tant que vecteur énergétique, suscite un intérêt croissant en raison de son rôle majeur dans la matrice énergétique mondiale. Le gaz est appelé à jouer un "rôle clé" dans la transition vers d'autres énergies avec une augmentation de la consommation mondiale en gaz de 1 à 2% par an, ramenant la consommation mondiale de gaz à 5000 milliards de m³ à l'horizon 2050. Plusieurs études ont estimé une augmentation annuelle continue de la consommation mondiale en gaz naturel [2]. Le rapport mondial du gaz en 2024 de l'Union Internationale du Gaz révèle que les exportations algériennes de gaz naturel et de gaz naturel liquéfié (GNL) ont dépassé 52 milliards de mètres cubes en 2023. Cette performance positionne notre pays au 7^{ème} rang mondial des plus grands exportateurs de cette ressource énergétique [3].

Les principaux avantages de l'utilisation du gaz naturel comme source d'énergie est essentiellement, son coût réduit et sa nature plus propre comparés à celle des autres combustibles fossiles [4]. La production future du gaz dépend principalement de l'évolution de la demande en liaison avec les politiques gazières, énergétiques et environnementales adoptées par les pays consommateurs.

Toutefois, l'industrie gazière est souvent confrontée à des problématiques opérationnelles qui nécessitent des résolutions permanentes pour la performance de la production de qualité. En effet, le gaz brut, et pour des considérations commerciales et d'utilisation, fait l'objet des traitements depuis son émergence en tête de puits et le long de son transport vers les unités de liquéfaction, stockage et expédition. Ces traitements sont, cependant, souvent accompagnés par des phénomènes néfastes tels que l'apparition des impuretés, dépôts organiques et minéraux, réactions secondaires des additifs des traitements, corrosion des installations, phénomène d'érosion, obturation et bouchage des canalisations, détérioration des équipements en surface, etc. Ceci engendre des contraintes majeures dans la production et dans les performances énergétiques du fluide. L'une de ces problématiques inquiétantes est l'apparition aléatoire des dépôts minéraux, connus sous le nom de poudre noire, posant des défis opérationnels croissants dans la gestion des installations gazières. En effet, la formation des dépôts particuliers de la poudre noire pendant le traitement et le transport du gaz et de ses formes liquéfiées (GNL et GPL) pose de sérieux problèmes opérationnels engendrant des dommages aux installations, retard dans les cycles de production et programmation régulière des opérations de maintenance et par conséquent des coûts supplémentaires pour les activités.

L'accumulation de la poudre noire au niveau des têtes de puits, des manifolds, des séparateurs, des sections de traitement, des sections de fractionnement, ainsi que dans le réseau de production et de transport entraîne des atteintes sévères et des colmatages fréquents. Cela nécessite des campagnes de nettoyage périodiques, augmentant les arrêts pour inspection et maintenance des unités. De plus, les dépôts formés en amont de chaque unité affectent la qualité du traitement, obligeant à régénérer et remplacer périodiquement les matériaux utilisés. Ceci engendre des coûts d'investissement supplémentaires et met en péril l'intégrité des installations. Les équipements de transport subissent également des phénomènes de corrosion, d'érosion et d'accumulation. Bien que des filtres de rétention soient installés pour y remédier, leur colmatage nécessite des remplacements fréquents et excessifs, entraînant des investissements considérables.

En dépit des solutions qui ont été déployées pour la rétention de ces particules, l'ampleur de cette formation est de plus en plus inquiétante. Ces compositions sont d'une part, pyrophoriques et toxiques, compromettant la sécurité du personnel et l'intégrité des équipements. D'autre part, elles posent un risque de présence de celle-ci dans les produits de vente, tels que le gaz naturel ou le GPL.

A travers, des études d'expertise et d'inspection réalisées à ce jour, il en ressort que cette formation est aléatoire et diffère d'une position à une autre, le long de la chaîne de valeur de production de gaz. Ces solutions restent à présent insuffisantes au vu du manque de maîtrise et de connaissance de ce phénomène. De ce fait, une investigation approfondie des mécanismes et des sources de formation particulière de la poudre noire et de leur déplacement dans le fluide s'impose pour élucider la nature, la qualité et la quantité de ces dépositions en vue de la mise en place des solutions idoines à leur réduction, voir même leur totale rétention.

Dans ce contexte, un projet de recherche et développement intitulé : Identification, réduction et contrôle du phénomène de la poudre noire dans la chaîne du gaz Algérien, a été lancé au niveau de la Direction Centrale Recherche et Développement de la SONATRACH, pour cerner cette problématique et recommander des solutions. Dont la tâche principale, en l'occurrence, l'étude analytique approfondie des mécanismes et des sources de formation de ces dépôts a fait l'objet d'une partie importante de notre travail de thèse en collaboration « Université de Blida 1 et DCRD-SONATRACH ».

Notre travail vise un double objectif :

- Une investigation complète, à travers des études analytiques et expérimentales explorée avec apport des techniques instrumentales d'analyses et de caractérisations de pointe et normalisées, des différents dépôts, les fluides en contact (gaz brut, GPL, les eaux, les formulations chimiques de traitement,) afin de déceler les sources et mécanismes de formation des dépôts particuliers de la poudre noire depuis l'émergence du gaz brut, son passage à travers les unités de traitements (déshydratation, décarbonatation, démercurisation, désulfuration et séparation...) et leur déplacement dans le réseau. Cette partie a été consolidée par une étude expérimentale au laboratoire dans l'objectif de reproduire la formation de ces particules dans les conditions réelles de leur transport.
- L'exploitation des résultats affinés à travers un choix sélectif de plusieurs échantillonnages de références et de synthèse expérimentale de la poudre noire a permis d'aboutir à une démarche concluante qui constitue une voie indiquée à la compréhension des sources de formations de ces dépôts et d'orientation éclairée d'aide à la décision d'implémentation des solutions de filtration et de rétention de ces particules.

Ce présent travail illustre d'une part, l'ensemble des données et de synthèse de littérature ayant trait au phénomène de la poudre noire dans les activités gazières, leur formation et impacts et d'autre part, un riche travail analytique et expérimental a été judicieusement élaboré pour élucider lisiblement ce phénomène et contribuer ainsi, à travers nos résultats à la résolution de cette problématique opérationnelle.

Cette thèse est subdivisée en cinq chapitres et les résultats seront mis en relief à travers nos conclusions et recommandations :

Le **chapitre 1** est consacré à une vue d'ensemble concernant les opportunités du gaz naturel, sa production et de son traitement, ainsi que les problèmes rencontrés dans la chaîne gazière et les facteurs influençant la formation des dépôts.

Le **chapitre 2** aborde le phénomène de la poudre noire, ses sources et mécanismes de formation, ses impacts et prévention ainsi que les solutions actuellement existantes.

Le **chapitre 3** est dédié à la méthodologie adoptée pour accomplir une investigation complète des mécanismes et des sources de formation de ces dépôts particuliers et des milieux en contact, en se basant sur des échantillonnages ciblés dans les unités de production et de transport de gaz naturel et de GPL et des fluides en interactions.

Le **chapitre 4** s'est appuyée, sur l'apport des méthodes de caractérisation dans nos études analytiques (analyse physico-chimique, DRX, FRX, granulométrie laser, MEB/EDX, Spectroscopie Raman, ATG/DSC, analyse élémentaire CHNOS, VSM-magnétométrie, chromatographie en phase gazeuse, composition des fluides : eaux et gaz).

Dans le **chapitre 5**, une étude expérimentale de la synthèse de la poudre noire a été également introduite dans ce travail en utilisant la reproduction de formation des particules de cette poudre dans un réacteur dynamique HPHT simulant les conditions réelles dans les canalisations et les installations, en présence des eaux de production ou de gaz brut à une température de 60°C et pression de 40 bars.

Notre travail se termine par des conclusions qui mettent en relief nos résultats obtenus. Des recommandations de prévention et de positions les plus indiquées pour l'implémentation des solutions de rétention des particules de poudre noire formées et déplacées ont été objectivement proposées à l'issue de ce travail.

Synthèse

bibliographique

Chapitre 1 :

Opportunités du gaz

naturel

1.1. Généralités sur le gaz naturel

En raison de ses avantages économiques et écologiques, le gaz naturel devient chaque jour plus attractif pour beaucoup de pays. L'industrie gazière a pour objectif de bien exploiter les hydrocarbures au meilleur profit dans des conditions optimales de sécurité et de fiabilité des équipements. Les équipements métalliques sont soumis à divers formes de dégradation dans chacun des branches de la chaîne gazière. Dans cette partie, des généralités sur le gaz naturel, leur traitement et production, ainsi les problèmes rencontrés dans la chaîne gazière et les paramètres influençant la formation des dépôts seront abordés.

Le gaz naturel ou le gaz fossile, est un mélange gazeux d'hydrocarbures naturellement présent dans certaines roches poreuses. En 2022, la production mondiale moyenne s'élève à 10.99 milliards de m³ par jour [5]. Le gaz naturel est un mélange d'hydrocarbures légers comprenant : le méthane CH₄, l'éthane C₂H₆, propane C₃H₈, butane C₄H₁₀ et C₅⁺ ; avec d'autres composés tels que CO₂, H₂S, Hg, N₂ et autres impuretés. Le tableau (1.1) représente la composition moyenne du gaz du flux d'alimentation [6].

Le tableau 1.1 : La composition moyenne du gaz du flux d'alimentation [6].

Constituants	Pourcentage molaire moyen
N ₂	0,36-0,55
CO ₂	4
H ₂ O	Standard à 230bar, 114°C
H ₂ S	5ppmv maximum
Hg	200ng/cm ³
CH ₄	80,63-81,81
C ₂ H ₆	7,07-7,52
C ₃ H ₈	3,19-2,96
iC ₄	0,55-0,57
nC ₄	0,67-1,02
iC ₅	0,28-0,48
nC ₅	0,24-0,38
nC ₆	0,33-0,53
nC ₇	1,1-1,77

Il est admis que le carbone et l'hydrogène contenu dans le gaz naturel proviennent des restes de plantes et d'animaux qui se sont trouvés assemblés au fond des lacs et des océans durant des millions d'années. Les matériaux organiques sont transformés en pétrole brute et en gaz naturel sous l'effet des hautes pressions exercées par les couches géologiques sédimentaires et la chaleur émise par le noyau terrestre [7].

On qualifie le gaz naturel de gaz associé lorsqu'il est se trouve en présence de pétrole brut et de gaz non associé dans le cas contraire lorsqu'il est seul [7].

Lors de l'extraction du gaz sous pression, son refroidissement et sa détente à la tête de puits provoque la condensation des hydrocarbures C_5 à C_8 et l'eau. Les hydrocarbures liquides légers récupérés, appelés « condensats de gaz naturel ». Tout le reste (hydrocarbures C_1 à C_4 , CO_2 , H_2S et He) est gazeux à température ambiante et acheminé par gazoduc vers une usine de traitement de gaz.

1.2. Traitement et production du gaz de vente /GPL

Le traitement du gaz naturel est l'ensemble des opérations que l'on fait subir au gaz brut extrait du gisement afin de le rendre utilisable en éliminant les éléments nocifs qui le composent et en conservant ceux qui peuvent être commercialisés. Le traitement du gaz peut intervenir dans deux stades distincts :

- Lors de la production
- Après la sortie du réservoir souterrain et
- Dans les terminaux méthaniers (complexe de liquéfaction).

Les différentes opérations permettant d'épurer le gaz brut extrait du gisement sont les suivantes :

1.2.1. La détente

Pour pouvoir transporter le gaz brut extrait du gisement dans des bonnes conditions, il faut réduire sa pression et sa température. Le gaz sort du puits à une pression de plusieurs centaines de bars et à plus de $100^{\circ}C$. On lui fait donc subir une détente qui ramène sa pression autour de 80 bars et sa température à près de $50^{\circ}C$.

Le gaz d'alimentation pénètre dans les installations sous forme mélange tri-phasique (gaz, condensat et H_2O). Il est envoyé via le collecteur d'entrée vers les unités de boosting

avant de passer à travers un diffuseur pour être distribuée d'une manière égale aux trains parallèles.

1.2.2. La démercurisation

La démercurisation est une opération importante dans le traitement de gaz naturel. Elle consiste à piéger le mercure contenu dans le gaz pour éviter la corrosion des équipements en aluminium. Les démercuriseurs sont garnis d'une charge interne d'un produit à base de charbon actif et de soufre servant à adsorber le mercure contenu dans le gaz naturel. A la sortie du démercuriseur, il existe des filtres servant à la récupération de toutes traces de mercure. Le gaz naturel traité sort de cette section généralement avec une teneur de mercure inférieure à 7 nanogrammes par Nm³.

1.2.3. Décarbonatation

Le principe d'élimination du gaz carbonique est mis en œuvre par un procédé d'absorption à haute pression de 42bars et basse température à 38°C. L'élimination du CO₂ est un procédé très important car ce dernier à des basses températures (-70°C) se solidifie et forme des bouchons de glace causant une obstruction des canalisations de service. Par ailleurs le CO₂ a un comportement assez particulier en matière de corrosion où sa pression partielle contrôle ce phénomène. L'absorption du gaz carbonique se fait à contre-courant par une solution aqueuse de monoéthanolamine (MEA) (C₂H₅ONH₂) diluée à 15%. Cette élimination s'effectue selon la réaction réversible suivante :



Le gaz naturel dépourvu de CO₂ (teneur<70ppm) quitte la tête de l'absorbeur pour être envoyé vers la section de déshydratation. La solution riche en CO₂ quitte le fond de l'absorbeur pour subir une régénération dans une colonne à basse pression (0,7bars) et à haute température 107°C. Cette solution riche en CO₂ descend dans la colonne, pour y être épurée en fond, la solution s'appauvrit en CO₂ et est renvoyée à l'absorbeur. Les gaz incondensables "essentiellement CO₂" sont évacués vers l'atmosphère.

1.2.4. Déshydratation

La déshydratation consiste l'élimination de l'eau en utilisant des absorbants liquides tels que le Diéthylène Glycol (DEG) et le Triéthylène Glycol (TEG) à contre-courant [8], ou l'utilisation des tamis moléculaires à base de zéolithes 4A° en tant qu'adsorbants.

Dans le cas le plus répandu, le gaz chargé d'humidité passe à travers deux sécheurs à tamis moléculaire (4A°) qui travaillent en alternance pendant un cycle de 12h, Alors que l'un est en service l'autre est en régénération. Le gaz naturel sort avec une concentration en eau inférieure à 1ppm. L'élimination est basée sur la fixation des molécules d'eau contenues dans le gaz naturel par le phénomène d'absorption. Le gaz déshydraté est ensuite filtré pour la récupération des particules solides pouvant éventuellement provenir de l'effritement ou la dégradation du tamis moléculaire des sécheurs. Après 12h de service, le sécheur est soumis à une opération de régénération par un gaz réchauffé à 260°C et 40bar et acheminé en sens inverse du circuit de fonctionnement dans l'enceinte du sécheur. Le gaz de régénération renvoyé vers le fuel gaz, la torche ou vers l'absorbeur, alors que l'eau est condensée, séparé puis dirigée vers la décantation. Le sécheur est refroidi par un gaz à une température de 21°C pour être prêt au service.

1.2.5. Désulfuration

Le sulfure d'hydrogène H_2S est un composé toxique corrosif et fragilisant pour les canalisations. Pour éliminer cette substance, le gaz est mis en contact avec un réactif organique qui l'absorbe. Après séparation du gaz, le réactif est régénéré. Le H_2S transformé en soufre élémentaire pour être commercialisé.

Tableau 1.2 : Critères de qualité du gaz naturel [9].

Critère	Plage de valeurs maximales admissibles
Eau (mg/m^3)	64 à 112
Dioxyde de carbone (%vol)	2
Oxygène (%vol)	0,2 à 1
Sulfure d'hydrogène (mg/m^3)	5,70 à 23
Soufre total (mg/m^3)	17 à 230
Azote (%vol)	Non précisé à 3
Point de rosée des hydrocarbures (°C)	-10 à -7 (selon la pression nominale)

1.2.6. Fractionnement des hydrocarbures

Un ensemble d'installations permettent la récupération des hydrocarbures lourds tels que le gaz de vente, GPL et condensat par le gaz traité. Le module est divisé en trois sections essentielles.

a. Section séparation

Le gaz à 109,83bars et 60°C alimente les aéro-réfrigérants qui le refroidissent de 60°C à 40°C, le mélange est récupéré dans un ballon haute pression. L'eau récupérée au niveau du ballon est évacuée.

Le gaz à 109,83bars et 40°C est refroidit dans l'échangeur de chaleur de 40°C à -6°C, puis subit une détente isenthalpique dans une vanne « Joule-Thomson » de (109,83bars, -6°C) à (98bars, -15°C). Le mélange bi-phasique est récupéré dans un ballon séparateur où les hydrocarbures liquides et gazeux sont séparés.

Le gaz en tête du ballon séparateur subit une détente isentropique à travers une machine dynamique appelée « Therbo-expander ». Le mélange ainsi obtenu (62,7bars, -35°C) est récupéré dans un ballon HP où il sera réchauffé dans l'échangeur de -35°C à 30°C, puis comprimé par le compresseur de 62,7bars à 70,6bars et de 30°C à 40°C. Le gaz sec obtenu alimente la pipe « 42 pouces » de gaz de vente.

b. Section stabilisation

Le liquide sortant du ballon HP est réchauffé dans un échangeur liquide-liquide à 125°C et constitue ainsi l'alimentation chaude de la colonne de distillation appelé dééthaniseur. Le liquide froid sortant du ballon séparateur constitue ainsi l'alimentation froide de dééthaniseur.

Les vapeurs de tête de dééthaniseur sont condensées et récupérées au niveau du ballon de reflux. Les gaz froids sortant des ballons de reflux sont mélangés et chauffés de -38°C à 40°C à travers un échangeur gaz-gaz, puis envoyés vers le compresseur pour être comprimés jusqu'à 72,5bars et injectés dans la pipe contenant le gaz de vente.

c. Section fractionnement

Le liquide sorti de la colonne dééthaniseur est introduit dans le débutaniseur. Le GPL sort en tête de colonne débutaniseur et refroidi dans les aéro-réfrigérants de 65°C à 40°C.

Une partie de ce GPL sert de reflux froid pour la colonne débutanisur, tandis que la deuxième partie est envoyée vers Centre de Stockage et de Transfert des hydrocarbures CSTF pour commercialisation et vers une unité de dépropanisation pour l'extraction du butane destiné à la commercialisation.

Le condensat C_5^+ stabilisé est récupéré en fond de colonne à 13,7bars et 185°C préchauffe la charge du dééthaniseur et circule vers le système de dégazage à travers le refroidisseur de condensat de 82°C à 35°C. Le condensat produit s'écoule par le pipeline vers CSTF, s'il répond aux spécifications (on spec), dans le cas où il ne répond pas aux spécifications (off spec) il est envoyé vers les bacs [10].

1.3. Gaz naturel liquéfié GNL et le gaz de pétrole liquéfié GPL

1.3.1. Gaz naturel liquéfié GNL

Le gaz de vente produit dans la chaîne de fractionnement des hydrocarbures transporté par les gazoducs vers le complexe de gaz pour avoir la liquéfaction puis la commercialisation par gazoducs ou bien par méthaniers. Le GNL est principalement composé de méthane et de l'éthane. Il peut être condensé à l'état liquide, une fois refroidi à -163°C, occupant un volume 600 fois inférieur qu'à l'état gazeux pour une même quantité d'énergie. Le GNL est caractérisé par les propriétés physiques suivantes : incolores, inodores, non corrosives, non toxiques, non explosifs. La Limite Inférieure d'Inflammabilité (LII) et la Limite Supérieure d'Inflammabilité (LSI) du méthane sont respectivement de 5% et de 15% en volume dans l'air à une température de 25°C. Les limites d'inflammabilité des vapeurs de GNL dépendent de sa composition, mais la norme européenne NF EN 1160 considère le même domaine d'inflammabilité [11].

1.3.2 Gaz de pétrole liquéfié « GPL »

Le GPL est un mélange gazeux composé essentiellement de butane et du propane à température ambiante et pression atmosphérique. Il peut passer à l'état liquide sous les conditions suivantes :

- Pression élevée à la température ambiante ;
- Pression atmosphérique et basse température ;
- Pression modérée et température pas tellement basse.

Cette propriété lui permet d'être stocké dans un volume réduit (250L GPL gazeux égale à 1L GPL liquide). Le GPL est extrait à partir de diverses sources qui peuvent être [12]:

- Le traitement du gaz naturel ou gaz associés.
- Le raffinage du pétrole.
- La liquéfaction du gaz naturel

1.4 Problèmes rencontrés dans la chaîne gazière

Les tendances énergétiques mondiales actuelles continuent de dépendre fortement des ressources en pétrole et en gaz naturel. En Algérie, la SONATRACH, investie pleinement dans la production du gaz et exploite un réseau de transport par canalisation des hydrocarbures de 21190Km [13]. Les gazoducs en acier sont le moyen le plus économique de transport du gaz [14-15]. Il assure l'approvisionnement de diverses industries et divers ménages. Le gazoduc le plus répandu en Algérie est le gazoduc transméditerranéen avec 2485Km [16]. Cependant, des accidents se produisent dans les installations de production et à long terme dans les pipelines [17-18], et dans les équipements techniques. La figure 1.1 représente la cartographie actuelle du réseau de transport en Algérie.

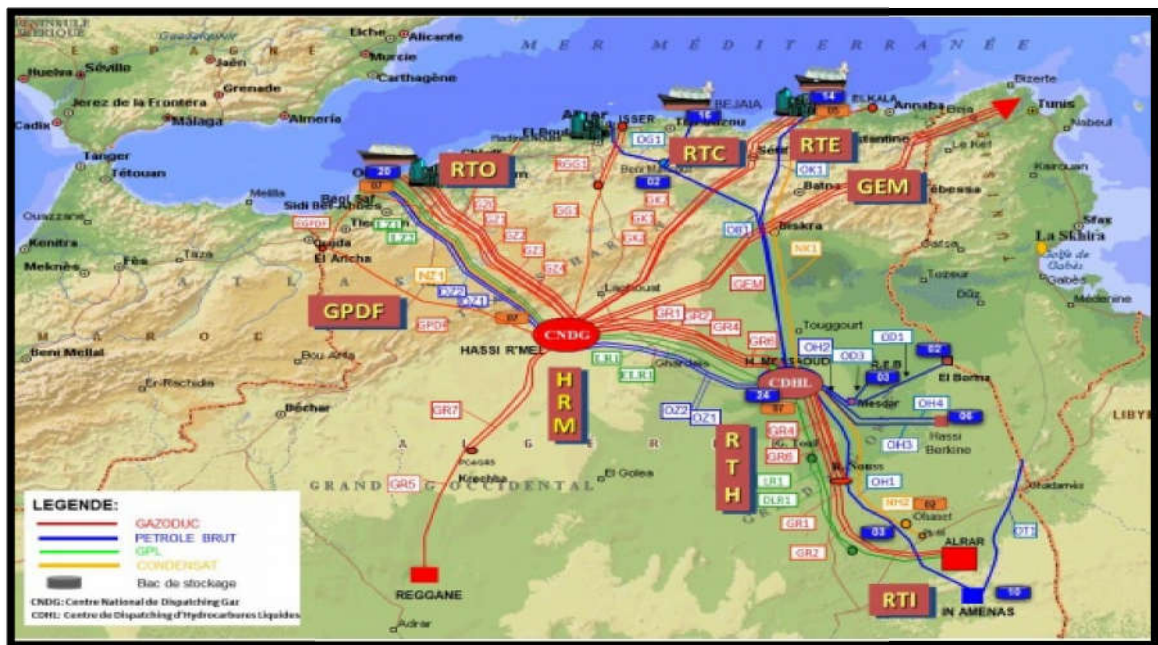


Figure 1.1 : Cartographie du Réseau de Transport en Algérie (année 2024) [13].

L'identification des causes de dommages dans la chaîne gazière est essentielle pour mettre en œuvre des mesures de prévention et de sécurité pour ces types d'infrastructures

de transport d'énergie fossile. Les dommages et les défaillances peuvent être causés par divers facteurs tels que [16]:

- La corrosion interne et externe
- Les dépôts indésirables
- Les dommages mécaniques
- Les défaillances matérielles
- Les erreurs opérationnelles
- Les facteurs environnementaux...etc.

La prise en charge des dépôts dans la chaîne gazière est fortement considérée dans les technologies de sécurité et de production

1.4.1 Paramètres influençant la formation des dépôts dans la chaîne gazière

Les gazoducs contenant en plus du gaz transporté, de l'eau qui contient divers espèces telles que chlorure de sodium, l'oxygène, du sulfure d'hydrogène et/ou du dioxyde de carbone...etc, qui sont partiellement des facteurs de formation des dépôts. La concentration et la nature de ces espèces influence fort les dépôts formés, ainsi la variation des conditions d'exploitation telles que la pression et la température [19].

Le principal paramètre de formation des dépôts dans les gazoducs est la quantité d'eau liquide présente. D'un point de vue thermodynamique, la condensation de l'eau ne se produit que si la température du gaz est inférieure à son point de rosée. En général, les spécifications du gaz de transport prescrivent une limite maximale de la teneur en eau de 0,112mg/L [20]. Les sources potentielles d'eau dans le réseau de gaz sont les suivants :

- L'eau condensée à la surface, ce problème se produit lorsque le point de rosée de l'eau dans le gaz naturel dépasse la température du gazoduc ou lorsque la pression et la température du gaz diminuent après son entrée dans la conduite de gaz [21].
- L'eau adsorbée par TEG est entraînée ou co-condensée avec la vapeur [21].
- Les sels hygroscopiques qui se déposent sur la surface interne du pipeline peuvent retenir l'eau du flux de gaz.
- L'eau introduite par des perturbations du processus.

L'humidité facilite la dissolution des ions ce qui augmente la conductivité, accélérant ainsi les réactions de corrosion [22]. Les ions chlorures sont connus pour perturber les

films d'oxyde protecteur sur les surfaces métalliques, conduisant à une corrosion localisée [23-24]. Les sulfates SO_4^{2-} et les carbonates CO_3^{2-} influencent les réactions de corrosion en formant des produits de corrosion spécifique [25]. Le pH affecte à la fois la vitesse et le type des réactions de corrosion [26]. Dans les environnements acides, les concentrations de H^+ élevée accélèrent la dissolution du métal [27]. Dans les conditions alcalines, bien que la vitesse de corrosion globale puisse être plus faible, la formation de produits de corrosion insolubles peut augmenter le risque de corrosion localisée [28].

L'oxygène agit comme accepteur d'électrons dans les réactions de corrosion. Une concentration d'oxygène dissous élevée favorise la croissance des produits de corrosion d'oxyde et d'hydroxyde, ce qui entraîne une couche moins protectrice et plus poreuse. En revanche, une faible concentration en O_2 a tendance à ralentir ces réactions, conduisant à la formation d'une couche de produits de corrosion plus dense et plus protectrice [29]. Une teneur en oxygène d'environ 0,001% molaire a peu d'effet sur la corrosion de l'acier à l'intérieur des pipelines de transport de gaz, tandis que la présence de 0.01% molaire peut entraîner des taux de corrosion élevés [30]. L' O_2 à l'état gazeux n'existe pas naturellement dans les réservoirs d'hydrocarbures, contrairement au CO_2 et H_2S qui sont des constituants naturels du gaz naturel [20]. Donc parmi les sources de l'oxygène, on a :

- L'oxygène pourrait s'infiltrer par des fuites à des points de basse pression dans l'ensemble des réseaux de gazoducs [20].
- L'oxygène peut être introduit au cours des opérations de traitement et de transport du gaz [20].
- Lors de l'utilisation de l'azote $\text{N}_{2(\text{g})}$ de qualité technique pour recouvrir les réservoirs de stockage de TEG, l'oxygène peut être présent car l'azote gazeux contient 3% en poids d'oxygène.
- Le raclage des pipes est également une autre source intermittente de pénétration de l'oxygène.
- Les systèmes de collecte de gaz fonctionnent parfois à la pression atmosphérique.
- En raison de fuites et de l'ouverture des vannes, l'air peut pénétrer dans le système et provoquer de la corrosion [31].

Le tableau 1.3 résume l'ensemble des données de littérature des facteurs influençant la formation des dépôts.

Tableau 1.3 : Facteurs influençant la formation des dépôts.

Auteurs	Facteurs influençant la formation des dépôts
Kermani et al 2003 [32]	Ils ont rapporté que le sulfure, les espèces bactériennes, le pH, le débit, la salinité et la température sont les principaux paramètres influençant la corrosion.
Olsen 2003 [33]	Norway et norsok hydro-petroleum ont développé le modèle standard Norsok-506 pour prédire la vitesse de corrosion des pipelines par le CO ₂ . Les principaux paramètres d'entrée au modèle sont : la température, la pression totale, la pression partielle de CO ₂ , le pH, la contrainte de cisaillement de la paroi et la concentration de glycol.
Zheng et al 2014 [34]	Ils mentionnent que différents types de produits de corrosion, principalement à base de sulfure de fer, peuvent se produire en fonction de la température, du pH et de la concentration en H ₂ S.
Wei et al 2022 [35]	Ils ont conclu que le comportement de la corrosion est affecté par des facteurs environnementaux tels que le taux de condensation de l'eau, la température, le CO ₂ , H ₂ S, le méthanol et O ₂ restant.

Des processus réduisent le SO₄²⁻ soit :

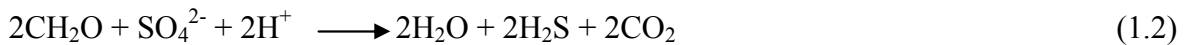
- Par voie chimique (réduction thermochimique du sulfate « TSR », typiquement à des températures élevées),
- Par voie bactérienne (réduction bactérienne du sulfate « SRB », courante à T<80°C).

La réduction thermochimique du sulfate TSR est une réaction chimique entre les ions sulfate et les hydrocarbures qui se produit à des températures élevées (> 100°C). La TSR produit du H₂S, ainsi que d'autres produits tels que le dioxyde de carbone, la calcite, le soufre élémentaire (S⁰) et l'eau [36].

Parmi les divers micro-organismes, les bactéries sulfato-réductrices (SRB) sont les principaux responsables de la corrosion sous influence microbienne (MIC) [37]. Les SRB jouent un rôle prépondérant dans la bio-corrosion anaérobie, comme l'environnement du

réservoir et les pipes est de faible concentration en O_2 dissous. Aussi, l'abondant des nutriments qui sont très propices à leur survie et à leur croissance. Généralement, la corrosion microbienne causée par SRB est associée à la formation de bio-films [38]. Cela crée un environnement biochimique unique qui favorise la corrosion microbienne [39]. Les ions chlorures affectent également l'activité biologique des SRB, où le chlorure réduit la concentration d'oxygène dissous dans la solution, ce qui favorise la croissance et la propagation des SRB [40].

En outre, le sulfate agit également comme un accepteur d'électrons pour le SRB, par conséquent le sulfate affecte également la corrosion microbienne [41]. Il a été démontré que de faibles concentrations de H_2S entraînent des taux plus élevés de corrosion microbienne causée par le SRB [42]. Le H_2S peut être présent sous forme de gaz ou être dissous dans l'eau de production ou le condensat de gaz naturel. Selon NACE [43], la corrosion acide se produit à une pression partielle de $H_2S > 0,30\text{KPa}$. Lorsqu'il est dissous dans l'eau, le H_2S agit comme acide faible et peut provoquer une grave corrosion. Le processus est assez complexe et dépend de la nature du substrat organique. Une description simplifiée peut être donnée par la réaction suivante [44] :



Le dioxyde de carbone peut être d'origine naturelle ou provenir de l'utilisation de l'injection de gaz pour améliorer la récupération du gaz, ce qui entraîne une augmentation de la teneur en CO_2 dans le gaz [45]. La présence de CO_2 contribue à acidifier les fluides de production et à provoquer une corrosion interne. Le CO_2 est donc considéré comme l'un des principaux agents de corrosion dans les systèmes de production de pétrole et de gaz [46]. En conséquence, il a été établi que la composition du CO_2 dans le gaz naturel ne doit pas dépasser 2% molaire [47]. La figure 1.2 représente une échelle de gravité de la corrosion douce en fonction de la pression partielle de CO_2 [48].

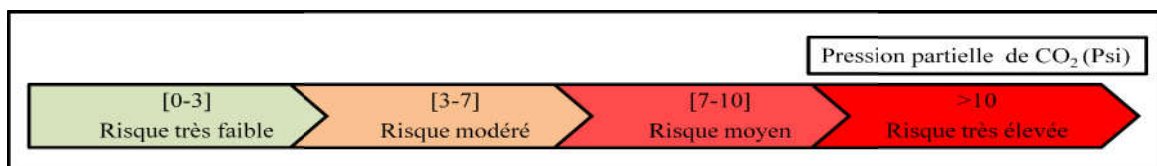


Figure 1.2 : L'échelle de gravité de la corrosion douce en fonction de la pression partielle de CO_2 [48].

1.4.2 Dépôts produits au cours du traitement et production du Gaz/GPL

Les dépôts formés en production sont soit minéraux comme carbonate, sulfate, halite, sulfures et oxydes, soit organiques comme naphthénates, asphaltènes et paraffines.

L'injection d'eau dans le gisement pour le lavage ou/et pour augmenter la pression conduit à l'élévation de la production, ce procédé provoque la précipitation des dépôts solide, tel que calcite (CaCO_3), Barite (BaSO_4) et halite (NaCl). Ces précipitations sont dues aux grandes quantités d'eau injectées et contenant des ions sulfates et carbonates, par contre, les ions baryum et calcium, proviennent du réservoir. Le contact de ces deux fluides entraîne la précipitation dans les puits producteurs, les installations de surface et autres canalisations. Aussi, les grandes variations de pression et la température ont lieu au cours de la remontée des effluents en surface dans les puits producteurs, qui favorise ainsi, la formation des dépôts de BaSO_4 et CaCO_3 [49]. Ce problème d'incompatibilité donne des précipités selon les schémas des réactions suivantes :



Le carbonate de calcium dépose sous la forme calcite. Toutes les eaux de réservoir peuvent déposer du CaCO_3 . Ils sont formés en raison de chute de pression pendant la production. Il existe des dépôts principaux de CaSO_4 à l'exemple du Gypse.



Figure 1.3: Dépôt du carbonate de calcium CaCO_3 [49].

Certaines eaux de gisement contiennent de sels de baryum en contact avec une eau de sulfate, le Barite (BaSO_4) précipite. C'est un dépôt très dur et inattaquables à l'acide et aux bases.



Figure 1.4 : Dépôt du sulfate de baryum (BaSO_4) [49].

Une très faible évaporation d'eau due à la chute de pression, provoque une précipitation importante d'Halite (NaCl).



Figure 1.5 : Dépôt chlorure de sodium NaCl [49].

La poudre noire est parmi les dépôts produits au cours du traitement et production du gaz du vente/GPL. Ces matériaux sont appelés poudre noire, au vu de leurs aspects visuels.

Elle est une poudre corrosive où sa composition dépendait du gaz transporté. Les principaux composants de la poudre noire sont les oxydes de fer et les oxy-hydroxydes de fer avec la présence de carbonate de fer et des sulfures de fer.



Figure 1.6 : Poudre noire dans les pipelines de gaz naturel [50].

Chapitre 2 :

Problématiques de formation de la poudre noire

Introduction

La poudre noire est l'ensemble des particules qui font partie des matériaux granulaires parfois formés en dépôt magnétique et autres minéraux amagnétiques dans différentes positions de la chaîne de production de pétrole et de gaz. Plusieurs problèmes ont été rencontrés dans ce contexte par les différentes sociétés industrielles des hydrocarbures à travers le monde (la Chine, les pays de Moyen-Orient, la Grèce, l'Algérie, Iran ...). L'objectif de cette revue synthétique qui va suivre, est d'exposer le phénomène de la poudre noire, une investigation de compositions, la source de ces matériaux et les impacts y afférents, ainsi que, les mécanismes de formation de la poudre noire, la prévention de sa présence et les solutions préconisées à présent.

2.1. Phénomène de la poudre noire

La poudre noire (PN) est un phénomène mondial observée et étudiée dans un certain nombre de régions. Elle se forme tout au long du processus de pipeline, à partir de la production de formations, à travers les puits de forage, aux conduites de collecte, dans les réservoirs pour la séparation des fluides et le long des conduites de transport. Elle continue de s'accumuler dans les complexes de liquéfaction de gaz et dans les réservoirs de stockage, et parfois jusqu'à l'utilisateur final [51]. Selon les conditions d'installation et d'exploitation, la PN peut se présenter sous la forme d'une poudre sèche ou humide, d'une suspension liquide ou d'un aspect goudronneux ou boueux [52,53] (figure 2.1).



Figure 2.1 : La poudre noire présente sous la forme d'une poudre sèche ou humide [20,50].

Généralement, cette poudre apparaît sous forme de particules noires ou grises- foncées associées aux composés de sulfure de fer et d'oxyde de fer de type magnétite. Elle peut être visiblement brune ou orange associée à d'autres oxydes de fer à l'exemple de la

goethite et l'hématite..., et en présence de sels et de sable, elle tend vers le clair [54]. La PN représente une grande menace pour l'intégrité et le fonctionnement des pipelines, des installations et la qualité des produits avec des impacts économiques importants.

2.2. Sources de formation de la poudre noire

La source de formation de la poudre noire n'est pas totalement élucidée, beaucoup de travaux dans la littérature sur poudre noire soulignent, qu'elle résulte d'une part, de réactions chimiques et bactériennes dans les systèmes d'hydrocarbures. Selon **Tsochatzidis et al [55]**, la PN provient de la source de gaz elle-même ou des parois des pipelines en raison de la corrosion. Chimiquement, les principales impuretés de contamination par la poudre noire sont l'humidité, le H_2S , le dioxyde de carbone et la variation des conditions (température et pression) du process de traitement, production et transport. D'autre part, la réaction entre la surface interne du pipeline et le mélange d'eau libre, de gaz acide et de micro-organismes existant dans le pipeline de gaz naturel, entraînera la génération de poudres noires [56, 57]. Les sources de la poudre noire les plus connues sont les suivantes.

2.2.1. Précipitation chimique

Les impuretés de composition de gaz et les ions ferreux et ferriques du gisement, contribuent à la précipitation chimique généralement observés en tête de puits de production, notamment par l'interaction d'éléments chimiques tels que les métaux et les hydrocarbures à l'intérieur des pipelines [58], aussi la composition de l'eau, notamment, des éléments en solution tels que l'oxygène dissous, dioxyde de carbone, sels (chlorures, sulfates, sulfures, etc.) et les matières organiques (substances carbonées, etc.) [59]. Ces impuretés peuvent exister dans la composition chimique du fluide ou générés durant les opérations de traitement et/ou de transport. La poudre noire peut contenir des produits de corrosion du sel et d'autres matériaux tels que ceux qui sont piégés dans le pipeline [60].

2.2.2. Corrosion chimique et l'Érosion

La corrosion des pipelines de gaz naturel est généralement causée par la présence de CO_2 , H_2S et O_2 dissous dans l'eau liquide [60]. Elle génère des particules très abrasives de sulfure de fer et d'oxyde de fer. La majorité de la composition de poudre noire est de nature ferreuse à caractère magnétique différent. D'autres sources de poudre noire proviennent à l'échelle de l'usine du processus de fabrication des tuyaux par l'oxydation à haute température de l'acier et la rouille instantanée créée lorsque le tuyau est soumis à un test

hydraulique [61-63]. De plus, la corrosion localisée et les mécanismes de fissuration assistés par l'environnement peuvent imposer de graves défaillances aux pipelines s'ils ne sont pas correctement atténués [64].

L'écoulement d'un gaz ou d'un liquide hydrocarboné le long d'une canalisation provoque une érosion du fait du contact entre la paroi de la canalisation et le milieu transporté [65]. Les principaux facteurs qui augmentent l'érosion sont le débit et les niveaux de contamination présents dans le gaz ou le fluide hydrocarboné [66]. Le degré d'érosion augmente à mesure que les niveaux de contamination par la poudre noire augmentent à mesure qu'elle s'écoule dans les pipes.

2.2.3. Corrosion bactérienne

La source de formation des sulfures de fer est liée à la corrosion à influence microbienne (CMI) présente dans les canalisations [67]. Les principaux groupes liés à la CMI comprennent les bactéries sulfato-réductrices [68, 69], les bactéries productrices d'acide [70] et les bactéries oxydant le fer [71]. L'atténuation des CMI pose des problèmes, principalement en raison de la formation de biofilms, lorsque des biofilms sont formés, l'atténuation des CMI devient un défi pour les ingénieurs en corrosion ; des défaillances de la corrosion dues aux CMI peuvent se produire malgré l'application d'un traitement au biocide [72]. Le tableau 2.1 résume quelques sources de constituants générant la poudre noire.

Tableau 2.1 : Sources possibles de constituants générant la poudre noire [73].

Composé	Sources possibles
Les oxydes de fer	<ul style="list-style-type: none"> • Corrosion induite par l'oxygène dissous. • Conversion du γ-FeO(OH). • Corrosion bactérienne. • Conversion du FeCO_3 et du FeS par pénétration d'oxygène.
Les oxy-hydroxydes de fer	<ul style="list-style-type: none"> • Corrosion induite par l'oxygène dissous.
Les sulfures de fer	<ul style="list-style-type: none"> • Corrosion induite par le H_2S (Source chimique ou bactérienne).
Les carbonates de fer	<ul style="list-style-type: none"> • Corrosion par CO_2

2.3. Impacts liés à la présence de la poudre noire

De part sa facilité d'agglomération et de son caractère pyrophorique, la poudre noire génère plusieurs impacts économiques et des dysfonctionnements dans le process, à titre l'exemple : la sécurité de l'opérationnel, atteinte à l'environnement, perturbations de la production, colmatage des installations, réduction de flux dans les pipes ainsi que l'endommagement et détériorations des instrumentations. Elle peut aussi éroder les équipements, induire des chutes de pression plus importantes et obturer les instruments [74]. Lorsque la poudre noire présente dans un gazoduc s'accumule dans une certaine mesure, elle affecte le transport normal du gaz dans le gazoduc et diminue la sécurité du gazoduc [75, 76]. Elle peut corroder les dispositifs de détection des tubes, bloquer les vannes, réduire la zone de circulation efficace [77].



Figure 2.2:La poudre noire (caractère pyrophorique) après avoir été retirée d'un séparateur de filtre [74].

Les sulfures de fer et les oxydes de fer endommagent considérablement les composants depuis l'origine du pipeline jusqu'à la livraison du produit final, car avant les précipitations, ils sont à des niveaux submicroniques et inférieurs, donc indétectables lors du passage à travers des capteurs et des compteurs. La poudre noire, à cette taille, endommage les joints de pompe, les compteurs, les vannes et les composants du compresseur car elle se détache et s'use sur les échangeurs, les plateaux, les orifices et les vannes. D'autres impacts sont remarquables tels que, la dégradation de la qualité du gaz. Le gaz ne sera pas pur car il contiendra des particules nocives. En plus, de l'augmentation des coûts d'exploitation, elle affecte les équipements de surveillance du réseau de gaz naturel, tels que les débitmètres, ce qui entraîne des informations trompeuses sur le réseau [78, 79]. Selon Sherik [80], la

poudre noire retarde les cycles d'inspection, résulte des fuites au niveau des installations accompagnés des contaminants, cela implique le remplacement fréquent des filtres à cartouches. Pour **Olabisi et al [81]**, la poudre noire peut provoquer le blocage des instrumentations tels que les vannes de régulation, conduite de vidange des épurateurs, les filtres et les sécheurs. Selon **Smart [82]**, la poudre noire peut provoquer une érosion sur les pistons et les vannes des compresseurs, les racleurs de pipeline, les parois internes des conduites, les soudures circulaires internes, les virages de tube, les sièges de vanne, les plaques à orifice, les déflecteurs de cuve, les éléments filtrants et les aubes de turbine.



Figure 2.3 : Roue d'un compresseur centrifuge érodée par de la poudre noire [83].

2.4. Caractérisation de la poudre noire (revue bibliographique)

Pour éliminer ou réduire la présence de la poudre noire il faut de prime abord s'imprégner d'une étude analytique étendue. En effet, plusieurs explorations et études analytiques ont été établies par plusieurs auteurs et compagnies pétrolières et gazières.

Hassan et al [84] ont collecté deux échantillons (HP-063 et CO-049) de poudre noire au cours de la période de raclage et nettoyage des canalisations par la compagnie nationale Koweïtienne des hydrocarbures KOC. Les diffractogrammes (Figures (2.4) et (2.5)), représentent les résultats de l'analyse par DRX des deux échantillons. Il en ressort, pour l'échantillon HP-063, les principaux composants sont la mackinawite FeS (65,7 %) et la sidérite $\text{Fe}(\text{CO}_3)$ (34,3 %). Les principaux composants de l'échantillon CO-049 sont sous forme de sidérite $\text{Fe}(\text{CO}_3)$ (85,0 %), magnétite Fe_3O_4 (4,2 %), pyrite FeS_2 (8,2 %) et

mackinawiteFeS (2,6 %). Cela a confirmé que la poudre noire est constituée des carbonates de fer, des oxydes de fer et des sulfures de fer.

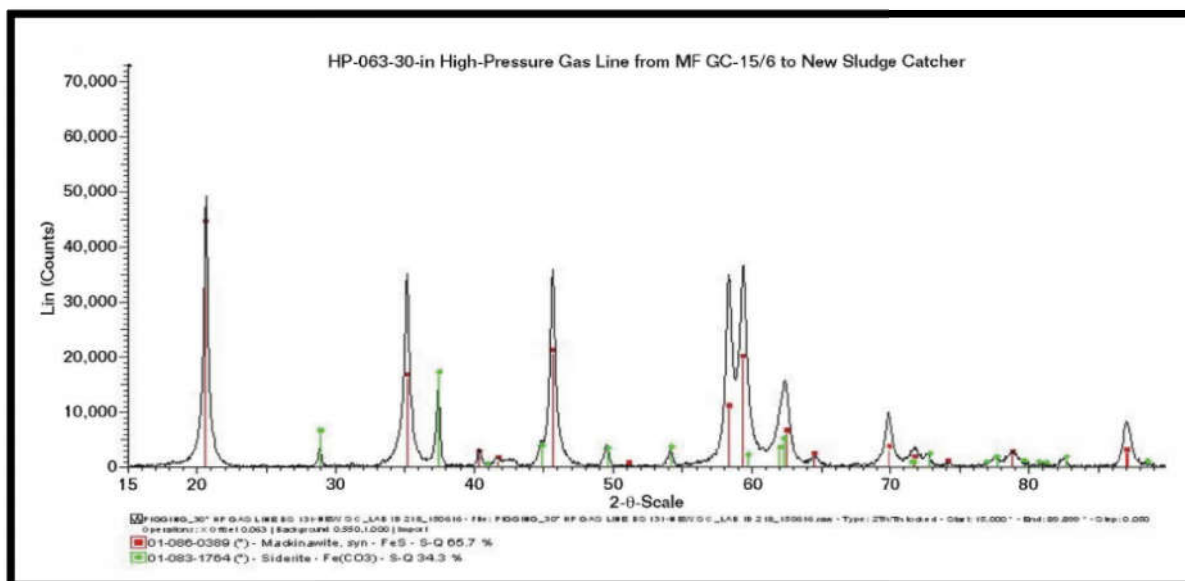


Figure 2.4 : Diffractogramme pour un échantillon de poudre noire collecté lors du raclage de nettoyage du pipeline HP-063[84].

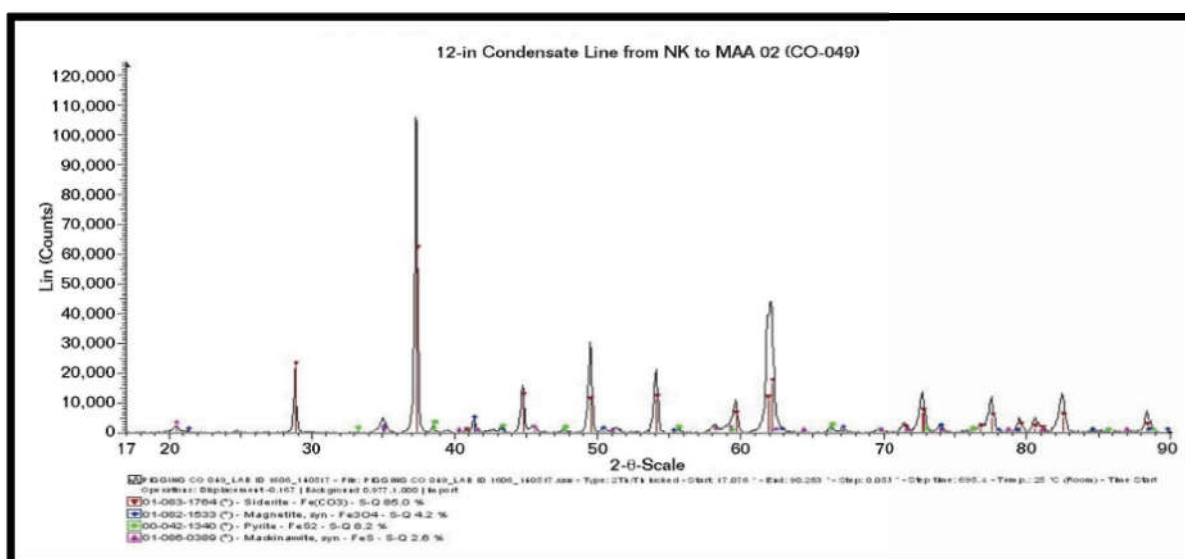


Figure 2.5 : Diffractogramme pour un échantillon de poudre noire collecté lors du raclage de nettoyage du pipeline CO-049[84].

Khan et al[85] ont étudié trois échantillons de poudre noire prélevés dans trois sites différents dans le réseau de vente de gaz aux Émirats arabes unis (EAU) pour l'analyse élémentaire en utilisant la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS). La morphologie d'un échantillon de poudre noire a été effectuée à l'aide de microscope

électronique à balayage (MEB). L'analyse des échantillons est présentée dans le **tableau (2.2)**. Les auteurs ont montré que le fer et le soufre sont les deux éléments les plus abondants trouvés dans les trois échantillons testés avec des différences niveaux de ppm. La teneur en fer provient principalement de la corrosion des canalisations et de celle des instruments, tandis que le soufre provient de H_2S , naturellement présent dans le gaz naturel.

La **figure (2.6)** montre l'image MEB d'un échantillon de poudre noire en amont d'un filtre. La plupart des particules de poudre noire se sont agglomérées en raison de la présence d'hydrocarbures liquides. Chaque agglomérat contient plusieurs particules. La taille moyenne de l'échantillon de poudre noire était difficile à estimer en raison de ces agglomérations. Sur la base du traitement des images MEB avec un logiciel, la masse des particules solides peut être considérée fine car plus de 75% d'entre elles se situent autour de $5\mu m$. D'autres tailles de nanoparticules encore plus fines ont été révélées.

Tableau 2.2 : Composition des échantillons provenant de gazoducs et analysés par spectrométrie de masse à plasma couplée (ICP-MS) [85].

Eléments	Echantillons 1 (ppm)	Echantillons 2 (ppm)	Echantillons 3 (ppm)
Fe	46114,4	107617,6	169589,94
S	75746,2	7772,7	80158,43
D'autres éléments	4373,1	7431	10241,37

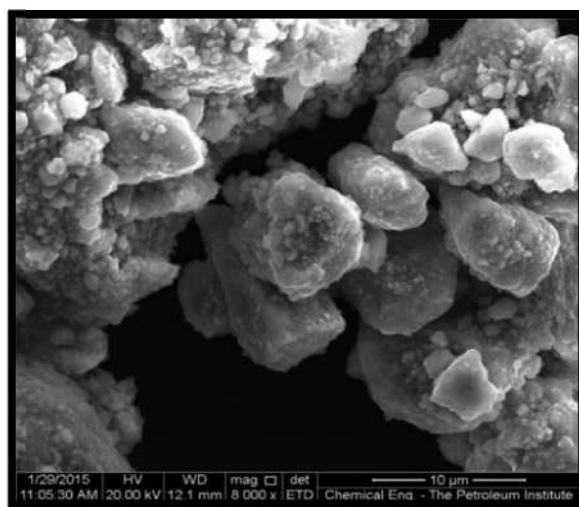


Figure 2.6 : Image MEB d'un échantillon de poudre noire en amont d'un filtre à un grossissement de 8000 [85].

Saremi and Kazemi[86] ont analysé par FRX et MEB des échantillons récupérés de la station de pompage de la ligne de transport de gaz naturel dans le sud de l'Iran. Ils ont souligné que la présence du fer, silicium, soufre, chlore et manganèse est dû à la corrosion et aux résidus d'hydrocarbures avec une distribution granulométrique des poudres allant du sous micron à inférieure de 100µm, et ont confirmé que certaines agglomérations sont dues à la présence de contaminations d'hydrocarbures. Ils ont précisé de même, la possibilité que l'humidité peut aussi conduire à l'agglomération des particules.

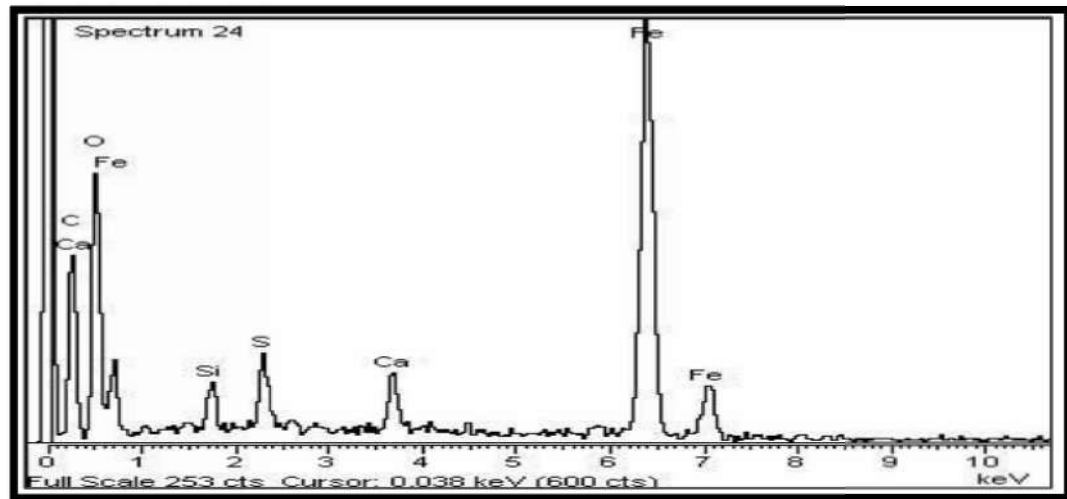


Figure 2.7 : L'analyse FRX de la poudre noire[86].

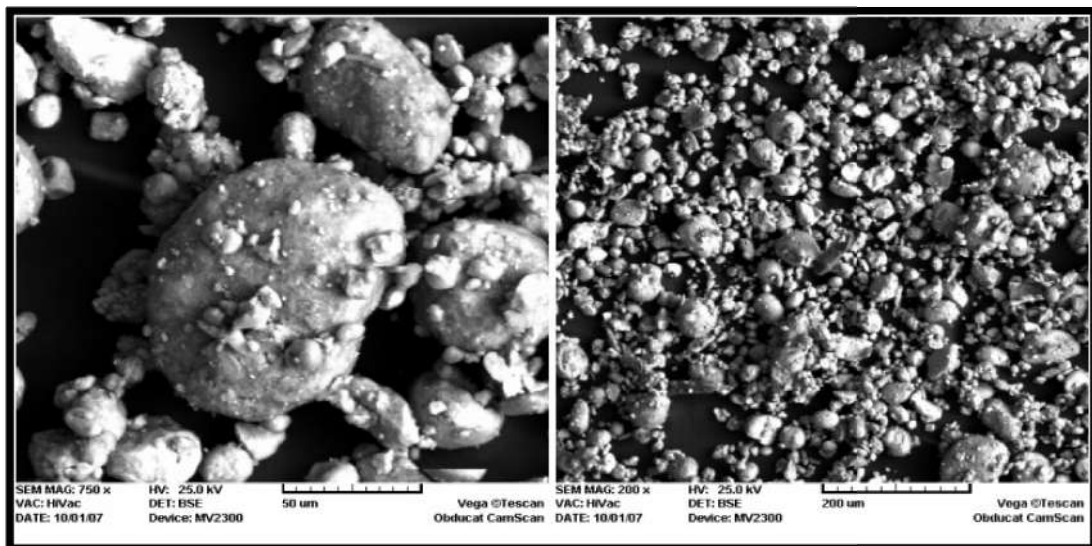


Figure 2.8 : L'image MEB de la poudre noire collectée du filtre en amont à différents grossissements[86].

Yamada et al[87] ont étudié 15 échantillons de poudre noire collectés de 1993 à 2010 à partir de cartouches filtrantes et de pièges récepteurs à différents emplacements le long de réseaux de gazoduc Niigata Japon. Ces échantillons sont analysés par DRX, FT/IR,

TG/DTA et GC-MS. Le résultat de la diffraction des rayons X a indiqué que la poudre noire est principalement composée de magnétite (Fe_3O_4) avec des quantités mineures d'hématite (Fe_2O_3), de sidérite (FeCO_3) et de goethite ($\alpha\text{-FeO(OH)}$) et de lépidocrocite ($\gamma\text{-FeO(OH)}$). Des traces de sulfures de fer ont été détectées. La goethite $\alpha\text{-FeO(OH)}$ a également été détectée par analyse FT/IR. L'origine de la magnétite (Fe_3O_4), selon les auteurs, est la corrosion produite par la présence d' O_2 et la vapeur d'eau pendant la construction ou la réparation du pipeline. La lépidocrocite $\gamma\text{-FeO(OH)}$ est instable, donc il est possible que l'oxydation des échantillons a eu lieu après le prélèvement.

Tableau 2.3: Résultats d'analyse DRX des échantillons de poudre noire [87].

Echantillons	Produit de corrosion majeur	Produit de corrosion mineur	Produit de corrosion en traces
A	$\gamma\text{-FeO(OH)}$, Fe_3O_4	Fe_2O_3 , FeS	$\alpha\text{-FeO(OH)}$, FeS
B	$\gamma\text{-FeO(OH)}$, Fe_3O_4	FeCO_3	$\alpha\text{-FeO(OH)}$, $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$
C	FeCO_3	Fe_3O_4	FeS
D-1	Fe_3O_4	Fe_2O_3	
D-2	Fe_2O_3	Fe_3O_4	
E	Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , $\alpha\text{-FeO(OH)}$	$\gamma\text{-FeO(OH)}$	FeS
F	FeCO_3 , $\gamma\text{-FeO(OH)}$	Fe_3O_4 , $\alpha\text{-FeO(OH)}$	Fe_2O_3
G	Fe_3O_4 , Fe_2O_3	FeCO_3 , $\alpha\text{-FeO(OH)}$	$\gamma\text{-FeO(OH)}$, $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$
H-1	Fe_3O_4	Fe_2O_3	FeS, $\alpha\text{-FeO(OH)}$, $\gamma\text{-FeO(OH)}$
H-2	Fe_2O_3 , $\gamma\text{-FeO(OH)}$	Fe_3O_4	FeCO_3 , $\alpha\text{-FeO(OH)}$, FeS
H-3	Fe_3O_4	FeCO_3 , $\gamma\text{-FeO(OH)}$	$\alpha\text{-FeO(OH)}$, FeS
I	Fe_2O_3	Fe_3O_4	
J	Fe_3O_4	$\gamma\text{-FeO(OH)}$, $\alpha\text{-FeO(OH)}$	Fe_2O_3
K	Fe_3O_4 , $\gamma\text{-FeO(OH)}$	Fe_2O_3 , $\alpha\text{-FeO(OH)}$	
L	Fe_3O_4 , $\gamma\text{-FeO(OH)}$	Fe_2O_3 , $\alpha\text{-FeO(OH)}$	

Tableau 2.4 : Résultats de l'analyse FT/IR des échantillons de poudre noire (nombre d'onde 700 ~ 1000 cm⁻¹)[87].

Echantillons	Nombre d'onde (cm ⁻¹)										
			α - FeO(OH)		FeCO ₃		α - FeO(OH)		FeCO ₃		
	983	900	895	875	864	802	796	741	737	718	700
A			O				O				
B					O		O		O		
C					O				O		
D-1					O	O			O		
D-2							O				O
E					O		O				
F	O				O		O				
G					O		O		O		
H-1					O		O		O		
H-2					O		O				
H-3					O		O		O		
I					O		O				
J			O				O				
K		O		O			O	O			
L			O		O		O				O

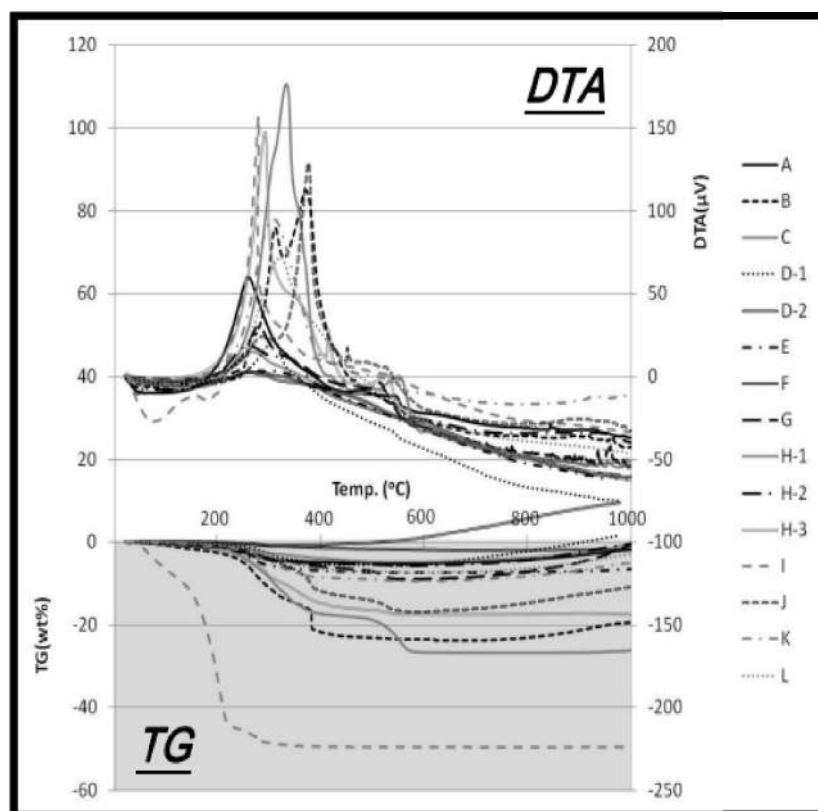


Figure 2.9: Résultats TG-DTA des échantillons de poudre noire [87].

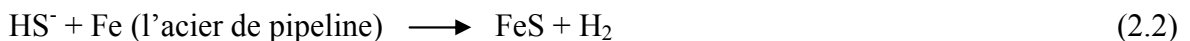
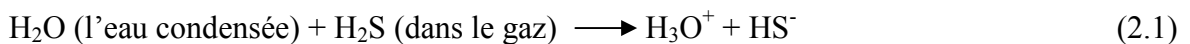
Les résultats de la caractérisation thermogravimétrique TG/DTA indiquent qu'il existe des matériaux organiques qui ont des points d'inflammation entre 300 et 400°C. Les résultats de GC-MS sont en accord avec les résultats de TG/DTA. De plus, le diéthylèneglycol DEG et triéthylèneglycol TEG ont été détectés. Ces derniers sont utilisés dans les usines de traitements du gaz pour la déshydratation et qui semblent avoir été transportés comme vapeurs. Donc le contrôle d'eau et de glycol est recommandé, car la présence de glycol à long terme peut contribuer à la corrosion interne des pipes.

2.5. Mécanismes de formation de la poudre noire

La poudre noire est l'ensemble de particules formées dans différentes positions de la chaîne de production du gaz et principalement du GPL. Ces matériaux sont composés principalement à base de fer à l'exemple les oxyde de fer de type magnétite Fe_3O_4 et hématite Fe_2O_3 , les carbonates de fer de type sidérite FeCO_3 , les sulfures de fer de type pyrite FeS_2 et mackniwaite FeS , ainsi que les oxy-hydroxyde de fer de type goetite $\alpha\text{-FeO(OH)}$ et lépidocrocite $\gamma\text{-FeO(OH)}$. Les mécanismes de formation des composants de la poudre noire sont décrits comme suit :

2.5.1. Mécanismes de formation du sulfure de fer

Le sulfure de fer peut se former en mélangeant des flux incompatibles, notamment de l'eau contenant du H_2S , qui peut être mélangée avec l'eau contenant du fer dissous. **Sherik et al [20]** considèrent que les produits de corrosion des sulfures de fer sont généralement formés à partir de H_2S réagissant avec le fer selon le schéma général suivant :



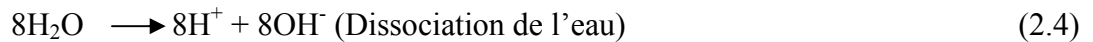
Almari [88], a suggéré que le mécanisme de la corrosion acide sur la surface de l'acier implique deux processus principaux

- La réaction anodique à la surface de l'acier : $\text{Fe}_{(s)} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ (2.3)
- Réduction cathodique de HS^- formée par la réaction (dissociation) de $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ (réaction 2.1)

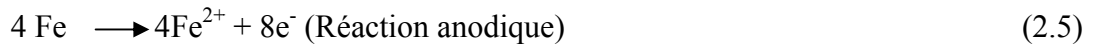
Un autre mécanisme de formation de sulfure de fer implique la corrosion sous influence microbiologique (MIC). De nombreuses études ont établi une corrélation entre l'apparition de poudre noire dans les pipelines et les bactéries.

Le premier mécanisme commun au SRB est celui proposé par **Kuchr et vlugt [89]**, dans lequel, le SRB dans des conditions anaérobies réduit le sulfate en sulfure d'hydrogène. Ce mécanisme est basé sur la dépolarisation cathodique (CDP) causée par la réduction du sulfate SO_4^{2-} . Le mécanisme de (CDP) est illustré à la figure (2.10).

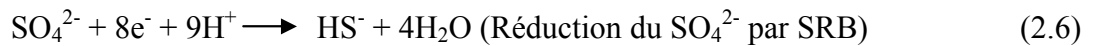
- Les molécules d'eau sont d'abord dissociées :



- Le fer exposé est oxydé pour former des ions ferreux :



- Le sulfate qui agit comme dépolarisant est réduit par les électrons et les protons libres pour générer du H_2S :



- Les ions ferreux réagissent avec le sulfure d'hydrogène pour former du FeS [44] :

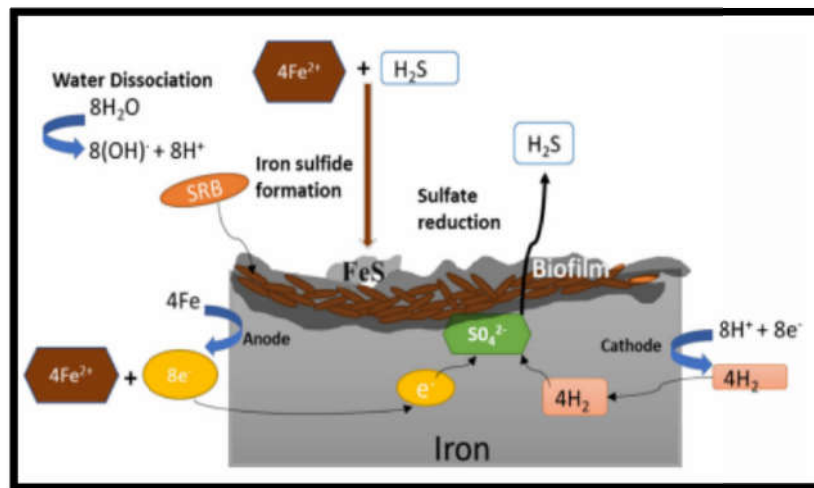
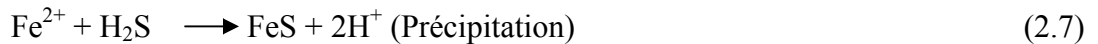


Figure 2.10 : Mécanisme de la corrosion microbiologiquement influencée (MIC) du fer par les bactéries sulfato-réductrices [44].

Le sulfure de fer a beaucoup plus de formes chimiques en fonction du rapport molaire entre le fer et le sulfure. Ce dernier dépend de la température, la pression, le pH et la concentration en sulfure d'hydrogène. Ainsi, différents états cristallins avec diverses

structures cristallines et de multiples états d'oxydation peuvent se former en fonction des conditions environnementales.

2.5.2. Mécanisme de formation du carbonate de fer

La précipitation du carbonate de fer se déroule en trois processus :

a. Réaction cathodique

Le dioxyde de carbone à l'état gazeux ou dissous n'est pas corrosif. Un processus de dissociation de CO_2 donne une solution acide et corrosive [90,91]. Les réactions de dissociation correspondant aux équilibres associés au système $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ sont données comme suit :

- Dissociation de l'eau : $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{OH}^- + \text{H}^+$ (2.8)

- Après la dissolution de CO_2 dans l'eau et une réaction d'hydratation subséquente, l'acide carbonique H_2CO_3 est formé :



- L'acide carbonique, un acide faible, subit différents types de dissociation. La dissociation de H_2CO_3 dépend du pH de la solution aqueuse :
 - Lorsque $4 < \text{pH} < 6$: Le H_2CO_3 se dissocie pour donner du proton et du bicarbonate (HCO_3^-) :



- Dans un $\text{pH} > 6$: La dissociation de H_2CO_3 donne du proton et du carbonate (CO_3^{2-}) :



b. Reaction anodique

Le mécanisme de dissociation du fer le plus reconnu a été proposé par **Bockris et al** [92].



c. Formation de la sidérite

Dans des conditions bien déterminées, les ions carbonates CO_3^{2-} réagissent avec les cations de Fe^{2+} produit par les réactions électrochimiques, formant du carbonate de fer qui précipitera sous forme solide.

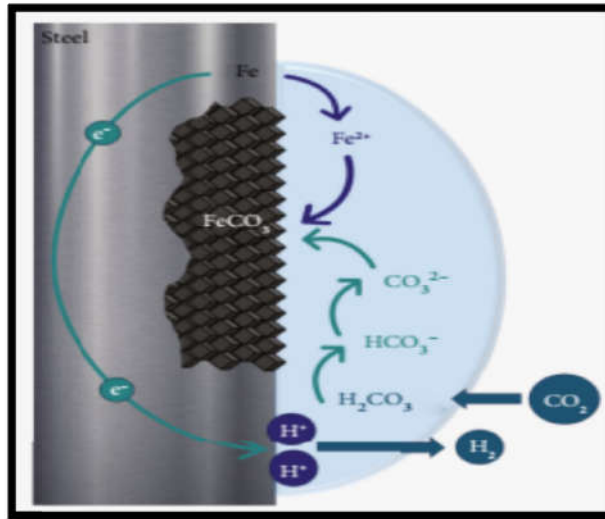


Figure 2.11 : Schéma représentatif du mécanisme de formation du carbonate de fer [93].

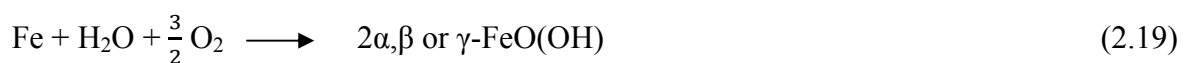
2.5.3. Mécanismes de formation des oxydes de fer

Les oxydes de fer peuvent provenir de trois types de réactions [94] :

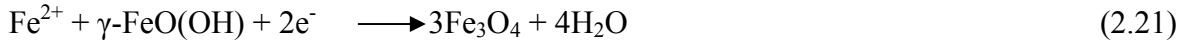
- L'oxydation directe du fer.
- L'oxydation de la sidérite et des composés de sulfure de fer.
- La corrosion microbiologiquement induite (MIC)

a. Oxydation directe du fer

L'oxygène dissous (OD) peut attaquer les parois internes de l'acier du pipeline, entraînant la formation de l'espèce oxy-hydroxyde de fer ($\text{FeO}(\text{OH})$), généralement sous forme de goethite selon la réaction suivante [6].



En raison de l'instabilité du type γ , il se transforme rapidement en oxyde de fer sous forme magnétite Fe_3O_4 par l'une des réactions suivantes :



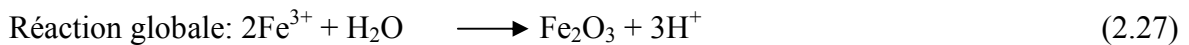
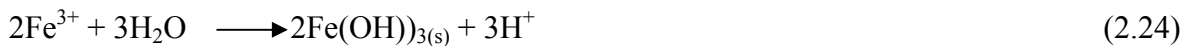
S'il n'y a pas beaucoup d' O_2 présent dans l'eau, l'oxyde qui se forme sera la magnétite, mais lorsque l'eau est saturée en O_2 , l'hématite Fe_2O_3 est souvent formée [95]. L' O_2 oxyde les ions ferreux pour donner les ions ferriques :



La magnétite (Fe_3O_4) se forme à partir de la réaction de Fe^{2+} avec H_2O :



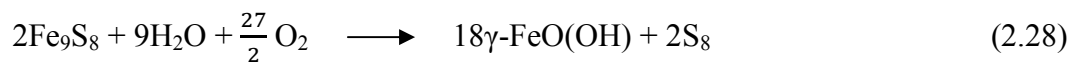
La formation de l'hématite (Fe_2O_3) en présence de Fe^{3+} :



b. Conversion du carbonate de fer et de sulfure de fer

➤ Conversion de sulfure de fer :

- La mackinawite est particulièrement instable en présence d'air et s'oxydera selon la réaction suivante :



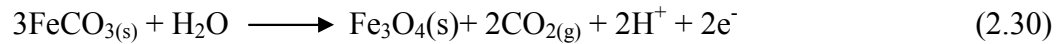
- La pyrite réagit avec l' O_2 et se transforme en goethite selon la réaction suivante:



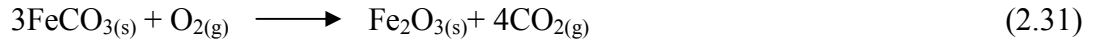
De plus, avec l'augmentation de la température, les oxy-hydroxyde de fer sont transformés par désydratation en oxyde tels que la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, l'hématite Fe_2O_3 et la magnétite Fe_3O_4 qui sont les principaux composants de la poudre noire [6].

➤ Conversion du carbonate de fer :

- La magnétite se forme à partir de la décomposition de FeCO_3 :



- La formation de l'hématite est également possible à partir de la dégradation de FeCO_3 et en présence de l' O_2 :

**c. La corrosion microbiologiquement induite (CMI)**

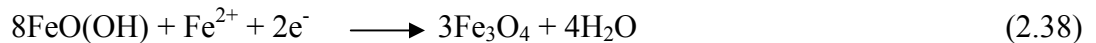
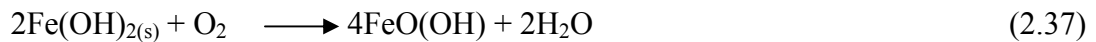
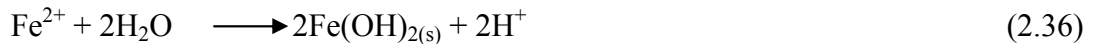
Les oxydes de fer peuvent être générés par la corrosion microbiologique induite (MIC) par de nombreuses espèces bactériennes telles que :

➤ Les bactéries oxydant le fer (IOB) :

- Les réactions de la corrosion oxydant le fer sont les suivant [96]:

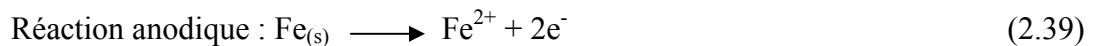


- Des quantités de $\text{FeO}(\text{OH})$, Fe_2O_3 et Fe_3O_4 sont produites par le processus suivant :

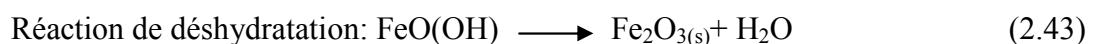


➤ Les bactéries sulfato-réductrice (SRB) :

- Les réactions anodique et cathodique sont possibles à la surface de l'acier :



- Les ions OH^- sur la surface de l'acier deviennent très concentrés et donc la formation d'oxyde [97]:



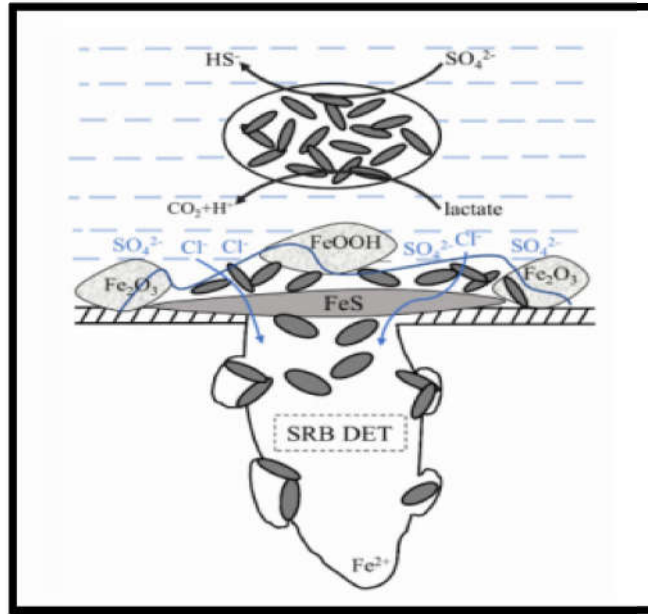


Figure 1.12 : Processus de corrosion par piqûres en présence d'une contrainte SRB [97].

2.6. Solutions et tendances actuelles de prévention de la poudre noire

Différentes techniques commercialement réalisables ont été développées pour réduire les effets de la poudre noire dans les procédés pétroliers et gaziers. En fonction des préférences de l'opérateur et de la configuration du puits, l'une des méthodes décrites ci-dessous peut contribuer à l'élimination de la poudre noire du processus de production [95,96].

2.6.1. Filtres à cartouche

Les filtres à cartouche sont disponibles dans des matériaux allant de la cellulose à la fibre de verre et au propylène. Concernant leurs performances, les filtres à cartouche peuvent être désignés comme filtres nominaux et absolus.

Alors que les filtres nominaux peuvent présenter une filtration imparfaite en cas de chute de pression d'écoulement, les filtres absolus restent efficaces même en cas de variations de pression de service. Les filtres absolus très efficaces piègeront les particules de poudre noire dans la plage de 1 à 10 microns.

2.6.2. Séparateurs cycloniques et filtres à cartouche

Une combinaison de séparateurs cycloniques et de filtres à cartouche est efficace pour éliminer la poudre noire des pipelines industriels. Cette technologie unique éliminera les

particules dans une séquence efficace en deux étapes. Premièrement, un système de cyclone à basse vitesse éliminera les particules de l'ordre de 5 à 10 microns, après quoi des filtres absolus à haute performance élimineront le reste des particules, répondant ainsi aux spécifications du processus.

2.6.3. Systèmes de coalescence liquide/gaz

Dans les cas où de la poudre noire est en suspension dans un flux de liquides et de gaz mélangés, la méthode d'élimination la plus efficace consiste à utiliser des filtres coalescents. Les dispositifs de coalescence liquide/gaz éliminent les aérosols en formant un taux plus grand qui peut être proprement séparé. Les coalesceurs liquide/gaz ont des unités pilotes qui peuvent être soumises à un sillage de gaz pipelinier. Les données collectées peuvent être analysées et utilisées pour affiner les futurs processus de filtration.

2.6.4. Systèmes de coalescence liquide/liquide

Les unités de séparation liquide/liquide sont utilisées dans les cas où les deux fluides se trouvent dans le liquide. Ces coalesceurs ont été utilisés pour éliminer efficacement la saumure et autres hydrocarbures du gaz naturel liquéfié.

Les séparateurs de phase liquide sont généralement couplés à des unités de pré-filtration qui aident à décomposer les contaminants des émulsions, prolongeant ainsi leur durée de vie utile. Comme les coalesceurs liquide/gaz, les systèmes liquide/liquide disposent également d'unités pilotes qui fournissent des données précieuses à l'opérateur.

2.6.5 Méthodes de nettoyage mécanique et chimique

L'élimination de BP est réalisée par un nettoyage mécanique et/ou chimique. Le nettoyage mécanique (L'élimination physique) comprend des racleurs et des filtres, qui sont généralement installés en amont d'une station de compression ou d'une installation de traitement de gaz, tandis que le nettoyage chimique comprend, l'injection de composants de nettoyage à l'intérieur de la canalisation.

Dans le processus de racleage, l'outil est inséré et poussé dans le pipeline à l'aide de la compression. Différents types de racleurs sont généralement utilisés pour l'élimination de la poudre noire, tels que des racleurs mécaniques assemblés avec des brosses en acier et des aimants [98].

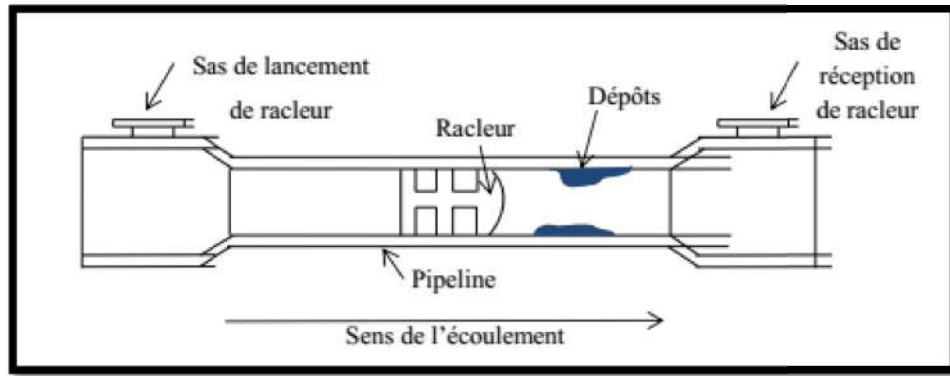


Figure 2.13: Schéma représentatif du processus de raclage des pipelines [99].



Figure 2.14 : Racleurs de nettoyage mécanique [99].

Dans le processus chimique, un solvant tel que l'eau ou un agent chimique soluble dans l'huile, tels que les tensioactifs ou les gels [98], est injecté dans le courant de gaz. Le produit chimique est établi sur les paramètres d'exploitation du pipeline [100].

2.6.6 Atténuation de la corrosion

L'atténuation de la corrosion dans les installations peut se traduire par la minimisation de la présence d'eau et réduire la teneur en O_2 , H_2S et CO_2 dans leur flux de gaz verront une réduction de la formation de poudre noire

Hassan et al [84] ont discutés les méthodes de prévention contre la poudre noire, tel que le contrôle d'humidité en améliorant le processus de déshydratation du gaz, et l'application des revêtements organiques. Particulièrement, Le traitement par biocides est la méthode traditionnelle utilisée dans l'industrie pétrolière et gazière pour atténuer la corrosion à influence microbienne (MIC) [101].



Figure 2.15 : Racleur applicateur d'inhibiteur de corrosion V-JET^{MD}[99].

Belarbi et al [102], ont évalué l'efficacité de l'inhibition des différents groupes fonctionnels amine (morpoline), un n-alkyl thiol (décanethiol) et trois inhibiteurs commerciaux (CI1, CI2 et CI3) à des environnements doux (CO_2) et acides ($\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$), en tant que candidats pour l'atténuation de la poudre noire. Sur la base des vitesses de corrosion mesurées et de l'analyse de la surface des échantillons par microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS), l'inhibiteur commercial CI1 s'est avéré le plus efficace pour inhiber la formation de poudre noire.

2.6.7 Les filtres magnétiques

Les filtres magnétiques sont fondés sur la rétention des particules déposées ou déplacées par action d'une attraction magnétique et placés dans les positions de formation des dépôts. Il présente, plusieurs avantages, notamment :

- Une contribution à la protection des équipements de production (pompes, instruments de mesures, clapets, vannes) et réduction de l'usure de la tuyauterie.
- Une amélioration de la qualité du produit à commercialiser.
- Réduction des frais de filtration comparativement aux filtres jetables.
- Contribution à la réduction du nombre de cycles de nettoyage.

L'inconvénient réside souvent dans ce type de filtres et de séparateurs, dans leur limite à retenir la totalité des tailles granulométriques ou la totalité des diverses compositions de particules déplacées (les fines particules ferromagnétiques à base de sulfure et de l'oxyde de fer associés à d'autres minéraux). D'autant plus que, certaines particules n'ont pas de caractère magnétique et par conséquent la filtration est rendue sélective. D'où l'intérêt de disposer, des dispositifs de filtration à la fois, des diverses compositions présentes dans la poudre noire.

Etudes expérimentales

Chapitre 3 :

Matériels et méthodes

3.1 Phénomène de poudre noire dans les activités gazières à SONATRACH

Actuellement, dans la production du gaz naturel et de ses formes liquéfiées, une attention particulière est accordée aux problèmes de déposition des particules solides dans les fluides hydrocarbures, particulièrement la poudre noire. Ces dépôts, comme détaillé dans notre revue bibliographique, posent beaucoup de problèmes opérationnels affectant la production et l'intégrité des installations gazières.

A SONATRACH, le phénomène de poudre noire a été constaté depuis plusieurs années. Dans les usines de production et les systèmes de transport par pipelines avec de légères apparitions dans les bacs de stockage du GPL en aval. Ces dépositions ont été observées depuis 1988 dans les canalisations reliant les stations de pompage au terminal de liquéfaction du gaz. Avec la mise en service de nouveaux sites de production et de transport du gaz au sud Algérien vers Hassi R'mel en 1996, ce phénomène s'est accentué en causant des colmatages au niveau des canalisations et des pompes dont une partie est entraînée vers les complexes GPL, ce dernier est constaté depuis 1997.

Durant ces périodes beaucoup d'efforts ont été consentis par les opérationnels de SONATRACH et le problème a été partiellement cerné par l'installation des filtres de rétention appropriés. Toutefois, les dépositions de poudre noire ont été de nouveau réapparues en 2004, ce qui a contraint l'activité de transport à multiplier des actions pour la maîtrise de ce phénomène. Ainsi, plusieurs campagnes de prélèvement et de mesures en ligne ont été accomplies durant les années, 2005, 2009, 2010 et en juin et octobre 2011 au niveau de l'ensemble des éléments de la chaîne GPL et à l'issue des actions de maintenance et de rétention poussées ont continuellement accomplies.

Depuis 2020, et faisant suite aux campagnes de ramonage et de raclage menées jusqu'à la période 2021, il s'est avéré que cette problématique persiste en amont et durant le transport et qui a engendré des coûts élevés de maintenance et d'exploitation, de plus leurs effets négatifs sur la sécurité des installations et des exploitants ont été évoqués. De ce fait, des campagnes de prélèvement et de mesure en ligne et l'identification des dépôts et des débits de leur formation ont été accomplies en vue de la compréhension de ce phénomène.

En somme, depuis l'apparition de la poudre noire dans les activités gazières, plusieurs études ont été conduites en vue de développer des procédés d'élimination pour faire face à

ce phénomène complexe et aléatoire le long de la chaîne de valeur de GN et particulièrement de GPL.

Actuellement, la SONATRACH recourt à des filtres de différentes mailles pour la rétention de la poudre noire. Le colmatage fréquent des filtres constaté, entraîne des remplacements et de maintenance fréquents, ce qui n'est pas sans conséquences sur les coûts d'exploitation.

Dans ce contexte, depuis l'apparition confirmée de la poudre noire au sein de ses activités, la SONATRACH s'est investie pleinement dans la caractérisation et des mesures granulométriques et d'identification de sa composition chimique, afin de trouver des moyens pour y remédier.

A la base de toutes les recommandations de l'expertise réalisées durant ces périodes, plusieurs volets méritent d'être complétés pour une compréhension parfaite des mécanismes de formation, concentrations, les propriétés physiques, la source de génération, les méthodes de prédiction et de prévention pour sa rétention et/ou son atténuation.

Afin de concrétiser toutes ces actions, des études de recherche et développement s'imposent pour élucider clairement ce phénomène et de proposer des solutions idoines pour le maîtriser.

Dans cette optique, la Direction Centrale Recherche et Développement de la SONATRACH en collaboration avec les activités gazières confrontées à ce phénomène, a lancé un projet R&D intitulé : « Identification, réduction et contrôle du phénomène de la poudre noire dans la chaîne du GPL Algérien » qui a comme objectifs principaux : identification des sources et mécanismes de formations de la poudre noire, modélisation et simulation numérique de sa formation dont la finalité est de mettre des recommandations et résultats à profit de la dernière tâche du présent projet concernant les solutions semi pilotes et industrielles de filtration et de rétention de ces dépôts.

Et dans le cadre nos travaux de thèse, il a été pris en charge la partie principale ayant trait à l'identification et l'étude analytique des mécanismes et sources de formations de ces dépôts particuliers en divers positions de la chaîne de valeur de production du gaz et du GPL à SONATRACH.

Notre contribution, à travers ces travaux expérimentaux consiste particulièrement à déceler ce phénomène et investiguer les mécanismes et la source de la formation de ces dépôts le long de la chaîne de production du gaz et du GPL depuis l'émergence de ce fluide gazeux en tête des puits de production jusqu'à au stockage du GPL pour commercialisation, en passant par les unités de traitement et de transport par canalisation. Additivement aux travaux antérieurs à SONATRACH, nos travaux accomplis sont focalisés sur des études analytique et réactionnelle approfondis afin de mieux appréhender ce phénomène, les mécanismes et les sources de formation de ces dépôts, les positions de concentration et déplacement le long de chaîne de production et de transport du gaz et contribuer à l'issue à la démarche de prévention de sa formation et à l'implémentation des solutions de rétentions et de filtration appropriées.

Ces travaux expérimentaux sont subdivisés en deux parties :

- Etude analytique : sources et mécanismes de formation de la poudre noire
- Synthèse expérimentale de formation de la poudre noire dans les installations.

Plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées et cadrées par des procédures analytiques normalisées dont les objectifs sont : L'identification des dépôts formés et la compréhension des mécanismes de formation particulière de cette poudre. En outre, une synthèse expérimentale appliquée dans un réacteur HTHP (Haute température haute pression) en présence du gaz et d'eau de gisement pour la synthèse de PN dans les conditions de production de GPL. Les dépôts formés seront soumis à une démarche analytique approfondie. Cette partie a pour objectif de générer des dépôts particuliers dans les conditions réelles en présence des fluides : gaz et eau de gisement ; Les expériences menées visaient à déterminer l'effet du gaz et des eaux de gisement sur la formation de dépôts de poudre noire et comprendre les conditions et les paramètres favorisant la formation de celle-ci.

➤ **Contexte des travaux et méthodologie**

Ce présent travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'un Projet de recherche et Développement : Identification, réduction et contrôle du phénomène de la poudre noire dans la chaîne du gaz Algérien, inscrit au niveau de la Direction Centrale R&D et validé par le CST/SONATRACH.

Dans le cadre de notre étude de mécanismes et sources de formation de la poudre noire, trois démarches ont été entreprises :

- Contribution à l'étude de la cartographie de formation de la poudre noire durant le traitement du gaz et son transport afin de sélectionner des positions de référence pour des échantillonnages représentatifs.
- Investigation analytique relative à la nature des dépôts formés dans le processus de production du gaz et de transport en amont et post-traitement du gaz sur site et durant son transport par canalisations, pour décrire les sources et les mécanismes de sa formation en vue d'une exploitation dans la préconisation éventuelle des solutions visant sa rétention et sa réduction.
- Reproduction au laboratoire de la synthèse de la poudre noire dans les installations gazières afin de déceler les mécanismes de sa formation dans les conditions de production du gaz. Les dépôts formés sont comparés aux échantillons réels prélevés dans les installations de transport, notamment les stations de pompage et les cartouches de filtration.

Ce plan de travail concerne l'investigation des sources directes ou indirectes de génération et les mécanismes de formation liés au phénomène de la poudre noire dans les sites pilotes de production et traitement du gaz dénommées (Unités) : Unité 01, Unité 02, site Unité 03 et site de transport dénommé T. Pour la concrétisation de cette planification de travail, on a ciblé initialement une prise d'échantillons dans plusieurs matrices, des solides complémentaires, fluides (hydrocarbures, eau) et gaz (brut, naturel, GPL et condensat), issues dans plusieurs champs de gaz. Cette campagne nous a permis de canaliser nos travaux sur des zones de référence sélectionnées pour mener une caractérisation physico chimique, bactériologique et sédimentologique approfondie de la poudre noire et les milieux de formation.

3.2 Etude analytique : sources et mécanismes de formation de la poudre noire.

3.2.1 Echantillonnage et démarche analytique

Les échantillonnages des dépôts minéraux, organiques et mélanges sur sites de production ou de transport du gaz sont accomplies conformément à une fiche d'échantillonnage représentée par des rubriques succinctes pour l'échantillonnage de la poudre noire formée au niveau des activités gazières de la SONATRACH et servira comme une traçabilité documentaire des opérations et des conditions d'échantillonnage directs ou indirectes de la poudre noire. (La fiche d'échantillonnage est présentée en annexe 01).

Une étude analytique a été menée sur des échantillons réels et représentatifs concernant à la fois des dépôts minéraux et de la poudre noire prélevés des unités de traitement et de production de GPL dans trois sites sis au sud Algérien et ont été mis à notre disposition par la DCR&D/SONATRACH.

Le choix de l'échantillonnage dans les trois matrices pour l'analyse et caractérisation et gouverné par :

- Les traces des particules en suspension dans les fluides
- Les grandes quantités des dépôts,
- Le suivi des dépôts particuliers dans la ligne de transport et de production,
- Les unités de réception de l'ensemble du gaz produits dans les différents sites.
- Formation particulière par synthèse au laboratoire.

De ces prises d'échantillons dans plusieurs matrices, sources directes ou indirectes de la formation de la poudre noire et des conséquences qui en découlent, la méthodologie initiale planifiée :

- Caractérisation chimique, bactériologique et sédimentologie approfondie de la poudre noire et des milieux de sa formation
- Informations relatives à la minéralogie et géologie du réservoir ;
- Caractérisation des dépôts en amont et séparateurs,
- Caractérisation des dépôts et substances entraînés post-traitement
- Analyse étendue des milieux, particulièrement les eaux : physico-chimiques et bactériologiques ;

- Exploitation des rapports d'analyses chromatographiques des fluides hydrocarbures : GN, GPL, Condensat.
- Exploitation des analyses de composition en substances indésirables : CO₂, Eau, H₂S, Mercure et autres dérivées soufrés, les amines de décarbonatation, inhibiteurs, produits oxygénés, les glycols de déshydratation ou autres produits ;
- Caractérisation dépôts filtres à cartouches et stations de pompage
- Corrosion des canalisations, injection des inhibiteurs de corrosion, dépôts et colmatage des filtres, tamis moléculaires et catalyseurs de démercurisation, adsorbants de traitement en amont et particules générées par l'érosion des installations etc...
- Caractérisation des dépôts particuliers au niveau des complexes GPL.

Cette démarche est fondée sur la synthèse des données des rapports opérationnels mis à notre disposition et à l'issue, nos travaux expérimentaux, sont focalisés sur une étude analytique, en exploitant plusieurs techniques de pointe de caractérisations cadrées par des procédures analytiques normalisées, à savoir :

- L'étude des compositions physico-chimiques : Organicmatter ; standard : XP94-047.
- L'étude minéralogique par DRX : ICSD database FIZ Karlsruhe 2017 ; PDF-2 release 2018 RDB ; Panalytical example database (recent database).
- L'étude de composition élémentaire chimique par FRX : la composition élémentaire chimique des dépôts à l'aide d'un Spectromètre séquentiel Bruker-Axs : S8 TIGER. Le traitement des résultats est exploité à l'aide du Logiciel Spectra plus.
- L'étude de distribution de taille par un granulomètre à Laser de type LA 950 équipé d'un logiciel de calcul de conception OPEXCEL (norme : ISO 1332).
- L'étude de la morphologie et les caractérisations MEB sont générées par prise d'images automatique lors du balayage en utilisant un protocole précis de préparation de l'échantillon. Le microscope MEB utilisé pour générer les images de l'échantillon est de type FEI QUANTA Conventionnel équipé d'un logiciel de prise automatique d'image de type XT Microscope Control.
- Dans le cas de l'EDX, c'est le choix de la position du spot au cours de balayage de l'échantillon en une zone bien déterminée qui indiquent de présence des

éléments et les résultats sont automatiquement générés en utilisant le protocole de caractérisation s'appuyant sur les données du Logiciel APEX de l'équipement EDAX.

- La spectroscopie Raman : La mesure de balayage générée par the wiRE spectral acquisition wizard. Le détecteur utilisé est RenishawCentrus 0LL824.
- Analyse thermique simultanée TG/DSC à l'aide d'un calorimètre de type DSC « TGA-DSC3+ METTLER TOLEDO » en exploitant une base de données « Data base SRARe Default DB V16.10 ». dans une atmosphère d'azote (20ml/min) à une vitesse de chauffe de 10°C/min de 25°C à 1000°C, dans des creusets ont céramique comme port échantillon. La référence est une substance de haute pureté.
- Compositions organiques par l'analyseur élémentaire CHNOS de typeFlash 2000 OrganicElemental Analyzer Thermo Fischer aveclogiciel pour traitement des données est EagerXperience. L'étalonnage se fait par un Standard certifié « Cystine $C_6H_{12}NO_4S_2$ ».
- Propriété magnétique par VSM : magnétomètre à échantillon vibrant « MicroSenseEasy VSM Software Version Easy VSM 20171117-01 »

3.2.2 Description des positions du process et des échantillons étudiés

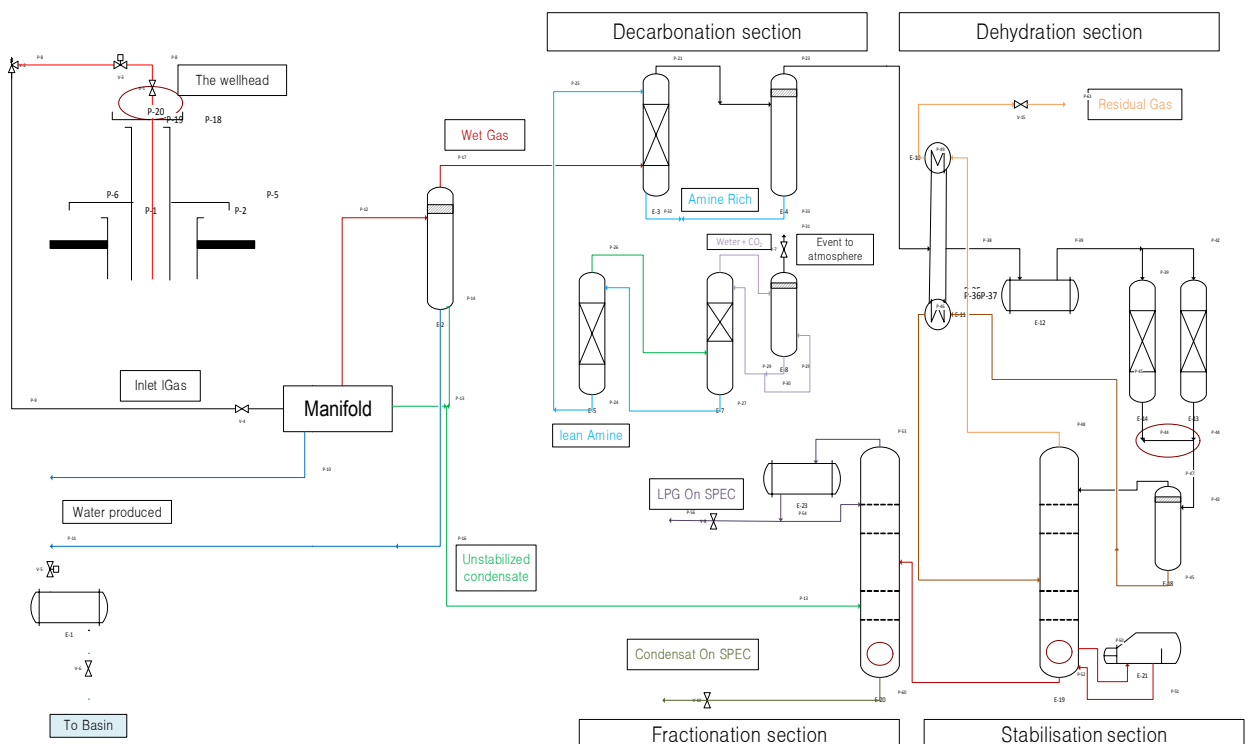
Une étude analytique a été menée sur des échantillons réels et représentatifs concernant à la fois des dépôts minéraux et de la poudre noire prélevée des unités de traitement et de production de gaz et GPL dans trois stations sises au sud Algérien. Les expériences ont été réalisées au niveau des laboratoires DCR&D et la DLAB -SONATRACH/Boumerdès.

Les dépôts sont prélevés durant les opérations de raclage et de maintenance dans des bouteilles en polyéthylène et à différents emplacements le long du réseau de traitement et le module de la récupération des hydrocarbures lourds, ils se présentent généralement sous deux formes : particules très fines de poudre noire ou de précipités fortement agglomérés (**figure 3.1**).

Au vu du volume important des résultats traités, nous avons canalisé la présentation de notre étude vers des échantillons représentatifs de différentes unités de production et de traitements sélectionnées. Un exemple de process de traitement et de production et des échantillonnages y afférents, est présenté sur la **figure (3.2)**.



Figure 3.1 : Les dépôts minéraux et la poudre noire en fonction de sa position dans le process sis au sud Algérie.



La figure 3.2 : Schéma simplifié du processus de traitement et de production du GPL avec indication des points d'échantillonnage du dépôt [6].

Une observation visuelle précède la recherche analytique et porte sur la couleur et l'aspect physique des échantillons. Dans l'ensemble, l'aspect des dépôts varie du pulvérulent à granuleux. La couleur n'est pas toujours une référence à la composition, mais elle peut donner une indication intéressante. Certains auteurs [103-104] et opérateurs de terrain confirment que la couleur grise foncée ou noire est typiquement associée à des composés de sulfures de fer ainsi qu'à la magnétite. D'autres couleurs sont associées à des composés différents, tels que les oxydes de fer, qui donnent une couleur brune ou orange, ou le sel et le sable, qui donnent une couleur plus claire.

Tableau 3.1 : Une inspection visuelle sur la couleur et l'aspect physique des échantillons.

Station	Emplacement	La couleur et l'aspect physique
Unité 1	Tête de puits	La couleur jaunâtre est très probablement due à des sels, du soufre ou des débris de sable [103].
	Station de Déshydratation	La couleur noire pourrait être due à la présence d'oxydes de fer [104], avec un aspect pulvérulent.
	Deéthaniseur	La couleur noire pourrait être due à la présence d'oxydes de fer [104], avec un aspect stratifié.
	Débutaniseur	Des particules d'aspect dur et de couleur brunâtre.
Unité 2	Tête de puits	Des particules d'aspect dur et de couleur brunâtre foncée.
	Station de Déshydratation	Une poudre noire souillée des particules grise probablement des effritements des tamis moléculaires.
	Deéthaniseur	La couleur noire pourrait être due à la présence d'oxydes de fer [104], avec un aspect stratifié.
	Débutaniseur	La couleur noire pourrait être due à la présence d'oxydes de fer [104], avec un aspect stratifié.
Unité 3	Deéthaniseur	Des particules d'aspect dur et de couleur brunâtre.
	Débutaniseur	La couleur noire pourrait être due à la présence d'oxydes de fer [104], avec un aspect stratifié.

3.2.3 Analyse et caractérisation des dépôts examinés

3.2.3.1 Analyse de la composition physico-chimique des dépôts

L'analyse physique comprend la détermination de la teneur en humidité par un séchage à l'étuve de type (memmert) pendant 30 min à 105°C [6]. Le calcul du pourcentage d'humidité des échantillons est par l'équation (3.1) suivante :

$$\% \text{ Humidité} = \frac{P_0 - P_1}{P_0} \times 100 \quad (3.1)$$

Où,

P_0 : la masse du dépôt avant le séchage,

P_1 : la masse du dépôt après le séchage à 105°C pendant 30 min.

La matière organique est évaluée après une calcination au four à moufle (SELECT-HORN) pendant 4 heures à 525°C [6]. Le calcul du pourcentage de la matière organique est donné par l'équation (3.2) suivante :

$$\% \text{ de matière organique} = \frac{P_1 - P_2}{P_1} \times 100 \quad (3.2)$$

Où,

P_1 : la masse du dépôt après le séchage à 105°C pendant 30 min,

P_2 : la masse du dépôt après la calcination à 525°C pendant 4 heures.

3.2.3.2 L'étude minéralogique par DRX

La technique d'analyse par la diffraction des rayons X repose sur l'interaction élastique d'un faisceau monochromatique de photons X avec la matière cristallisée. Lorsqu'un matériau poly-cristallin est soumis à un rayonnement monochromatique X, celui-ci est diffracté par les plans réticulaires du matériau [105]. Chaque famille de plans donne lieu à un pic de diffraction pour un angle 2θ , entre les rayons X incidents et les rayons diffractés, relié la distance inter-réticulaire par la formule de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3.3)$$

Où,

d : distance entre deux plans réticulaires consécutifs (nm),

θ : angle des rayons X incident sous diffractés avec le plan réticulaire,

n : nombre entier appelé ordre de la réflexion est une constante égale à 0,89,

λ : longueur d'onde (nm).

Les dépôts ont été caractérisés en utilisant un diffractomètre PANalytical (EMPYREAN) avec une source de rayonnement Cu α ($\lambda=1.5418^\circ\text{A}$). L'échantillon solide séché à une température de 110°C pendant 12h et finement broyé ($<60\mu\text{m}$) est monté sur un porte échantillon adéquat, puis soumis à un faisceau de rayons X. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un balayage du détecteur sous l'angle de 3.0066° à 69.9826° . Le logiciel pour traitement des données est High Score Plus de PANalytical. Les positions et les intensités des pics observés sont comparés aux fichiers de référence « Powder Diffraction File – Inorganic crystal structure database » pour l'identification des phases minéralogiques.

3.2.3.3 Etude de composition élémentaire chimique par FRX

L'étude de composition élémentaire chimique par spectrométrie par fluorescence X consiste à exposer l'échantillon à un flux de rayons X ou d'électrons à haute énergie, excitant ainsi ses électrons et les éjectant de leurs orbites atomiques. Quand un électron est éjecté et qu'un autre descend pour remplir l'espace vacant, un rayonnement fluorescent est généré. Ce rayonnement est ensuite capturé et analysé par le spectromètre, permettant d'identifier et de quantifier les éléments présents dans l'échantillon.

La spectrométrie par fluorescence X (FRX) a été effectuée pour déterminer la composition élémentaire chimique des dépôts à l'aide d'un Spectromètre séquentiel Bruker-Axs : S8 TIGER. Le traitement des résultats est exploité à l'aide du Logiciel Spectra plus. Les échantillons examinés sont préparés selon les étapes suivantes: Séchage à une température de 110°C pendant 12h, puis le broyage de l'échantillon pour obtenir une taille de particules homogènes et fines, avec un diamètre inférieur à $60\mu\text{m}$, et enfin la compression de chaque dépôt dans le porte-échantillon.

3.2.3.4 Etude de distribution de taille par granulométrie laser

L'identification de la taille des particules par granulométrie à Laser a été réalisée par voie humide, à l'aide d'un granulomètre à Laser de type LA950. Une quantité d'environ 10mg est soumise à dissolution dans l'eau sous agitation. Dans le cas des échantillons souillés de matières organiques, ils sont traités au préalable par calcination pendant 02 heures à 600°C. Le span est une étude qui représente la mesure de la largeur de la distribution, plus cette valeur est faible plus la distribution est étroite [6]. La largeur se calcule par l'équation (3.4) suivante :

$$\frac{D(0.9) - D(0.1)}{D(0.5)} \quad (3.4)$$

Où,

D (0.5) : est la taille de particules pour laquelle 50% de l'échantillon a une taille inférieure et 50% de l'échantillon a une taille supérieure à cette taille et également connue sous le nom de MMD (Mass Median Diameter),

D (0.1) : est la taille de particules pour laquelle 10% de l'échantillon se trouve en dessous de cette dimension,

D (0.9) : est la taille de particules pour laquelle 90% de l'échantillon se trouve en dessous de cette dimension.

3.2.3.5 Etude de la morphologie à l'aide d'un microscope MEB/EDX

La morphologie des particules a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) couplée à une spectroscopie à dispersion d'énergie précise (EDX). La MEB est une technique d'imagerie de haute résolution qui utilise un faisceau d'électrons dirigé vers un échantillon pour produire une image. L'EDX est une méthode analytique pour l'analyse élémentaire ou chimique des échantillons. Dans le processus de préparation de l'échantillon, ce dernier est d'abord fixé sur un support métallique à l'aide d'une adhésive double face en carbone. Il est ensuite placé dans le microscope électronique à balayage, spécifiquement le modèle FEI Quanta 650 FEG.

3.2.3.6 Caractérisation des dépôts par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est utilisée pour identifier les molécules d'un échantillon. En effet, chaque pic Raman est associé à un mode de vibration d'une molécule. Dans ce

travail, les mesures ont été réalisées par inVia Raman microscopie (RENISHAW). Les spectres ont été enregistrés dans la gamme d'environ 100 à 1600 cm^{-1} . Les raies excitatrices ou la puissance du laser, en nombre d'onde est de 532nm et 785nm edge (power 0.5%) pour chaque échantillon dans les conditions ambiantes. Le détecteur utilisé est RenishawCentrus 0LL824. Les échantillons sont broyés finement à une taille inférieure à 60 μm . Pour les dépôts humides ou souillés de matière organique, ils sont traités au préalable par un séchage pendant 2 heures à 100°C. Par la suite, les échantillons sont mis dans des plaques minces en verre, puis placés sous le microscope à magnification x50.

3.2.3.7 Caractérisation des propriétés thermique par ATG/DSC

La thermogravimétrie ATG est une technique intéressante pour connaître la pureté de certaines substances. Elle permet de déterminer les pertes de masse que subit un échantillon au cours de son chauffage dans laquelle on enregistre les variations de la masse d'un échantillon d'une substance en fonction de la température ou du temps sous atmosphère contrôlée. Cette variation de masse peut être une perte de masse (émission de vapeurs) ou gain de masse (fixation de gaz). La calorimétrie différentielle à balayage DSC est une technique de caractérisation in situ qui permet de mesurer le flux de chaleur qui se produit au cours du changement d'état accompagné par un échange d'énergie (chaleur absorbée ou dégagée) pendant un temps donné.

Les dépôts sont examinés par analyse thermique simultanée TG/DSC à l'aide d'un calorimètre de type DSC « TGA-DSC3+ METTLER TOLEDO » en exploitant une base de données « Data base SRARe Default DB V16.10 ». Les analyses sont conduites dans des creusets en céramique comme porte échantillon de référence et de mesure sous une atmosphère d'azote (20ml/min) et une vitesse de chauffe de 10°C/min allant de 25°C à 1000°C.

3.2.3.8 Détermination de la compositions organique par analyse élémentaire CHNOS

L'analyseur élémentaire fonctionne sur le principe d'une combustion catalytique et une séparation des gaz libérés lors de cette combustion. Durant la combustion, les éléments C, H, N, S sont oxydés en CO_2 , H_2O , NO_x , SO_2 et SO_3 . Les gaz libérés sont piégés sur des pièges spécifiques pour le CO_2 , SO_2 et H_2O puis libérés les uns après les autres et mesurés par un détecteur thermoconductif afin d'éviter toute interférence de gaz non mesuré. Les NO_x libérés lors de cette oxydation sont réduits en N_2 et directement envoyés vers le

système de détection. Les composés soufrés sous forme de SO_3 sont réduits puis piégés sous forme de SO_2 . Pour éviter la formation de H_2SO_4 à partir du SO_2 et H_2O ainsi que la condensation de la vapeur d'eau, tous les tubes sont chauffés.

L'analyse élémentaire CHNOS a été effectuée à l'aide d'un analyseur de type Flash 2000 OrganicElemental Analyzer Thermo Fischer en exploitant le logiciel pour traitement des données de type EagerXperience. L'étalonnage est assuré par un Standard certifié Cystine $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_4\text{S}_2$. Les échantillons examinés sont préparés pour être homogènes (broyés) et secs selon les étapes suivantes: Séchage à une température de 110°C pendant 2h, puis le broyage de l'échantillon pour obtenir une taille de particule homogène et fine, avec un diamètre inférieur à $60\mu\text{m}$.

3.2.3.9 Caractérisation des propriétés magnétique par VSM

Le magnétomètre à échantillon vibrant VSM est un appareil de mesures magnétique qui permet de tracer le cycle d'hystérésis d'un matériau. Rappelons que le cycle d'hystérésis représente l'aimantation du matériau magnétique en fonction du champ magnétique extérieur appliqué. Les grandeurs accessibles via le cycle d'hystérésis sont : le champ coercitif H_c , l'aimantation à saturation M_s et l'aimantation rémanente M_r . La relation d'hystérésis magnétique M-H a été réalisée en utilisant le magnétomètre à échantillon vibrant « MicroSense Easy VSM équipé d'un Software Version Easy VSM 20171117-01 » jusqu'à 30KG, les échantillons sont préparés selon les étapes suivantes: Séchage à une température de 110°C pendant 2h, puis le broyage de l'échantillon pour obtenir une taille de particule homogène et fine, avec un diamètre inférieur à $60\mu\text{m}$.

3.3 Synthèse expérimentale de la poudre noire

Cette présente étude s'intéresse à des expériences à l'échelle laboratoire en vue de reproduire dans les conditions réelles de formation de la poudre noire dans les installations de traitement et de transport du gaz.

Les expériences ont été menées dans un réacteur dynamique HTHP (Haute température haute pression) en présence du gaz et d'eau de gisement à des température de 60°C et pression de 40bars. Les dépôts formés et isolés en fin de réaction sont soumis à une série de caractérisations structurale et minéralogique.

L'étude de confirmation est réalisée en accord aux résultats ressortis des analyses des échantillons réelles prélevés dans les stations de pompage et des filtres à cartouches de rétention des particules transportées.

L'objectif ainsi visé consiste à élucider le mécanisme de formation de la poudre noire, notamment par corrosion, l'influence des impuretés de gaz ou déposition par accumulation.

3.3.1. Expérimentation et méthodologie

3.3.2.1 Matériaux et réactifs

Le matériau utilisé dans ce cadre, est un acier au carbone utilisé pour le transport des hydrocarbures sous une pression de service de 70 bars, dénommé API X70. Il répond à la spécification imposée par la norme API 5L. Sa composition chimique est donnée dans le **tableau 3.2**.

Tableau 3.2: Composition chimique de l'acier X70.

Elément	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Al	Cu	Nb	Ti	Fe
%	0.125	0.27	1.68	0.012	0.005	0.051	0.04	0.021	0.038	0.045	0.033	0.003	97.7

L'éprouvette en acier d'une nuance API X70, est préparée à l'aide d'une coupeuse sous une forme parallélépipède rectangulaire.

- Avant chaque essai, l'électrode subit un prétraitement, un polissage de la surface de l'électrode de travail aux papiers abrasifs de finesse en grains décroissante (180, 220, 400, 2000) sous jet d'eau.
- Le polissage suivi d'un dégraissage à l'éthanol puis à l'eau distillée, par la suite, un séchage sous un flux d'air de la pièce.

La solution utilisée pour simuler ce phénomène est une eau de gisement (formation) qui provient d'un champ de production de gaz.

L'analyse physico-chimique accomplie de l'eau révèle la composition résumée dans le **tableau 3.3**.

Tableau 3.3 : Résultats de l'analyse physico-chimique de l'eau de gisement.

Paramètres	pH à 20°C	Salinité (%)	Concentration (mg/l)				
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Ba ²⁺
L'eau de gisement	2,32	25,7	22765	1556	39360	1520	3100
Paramètres	Concentration (mg/l)						
	Fe ²⁺	Cl ⁻	CO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻		
L'eau de gisement	54	167355	0	0	0		

En accord à cette composition, on constate que l'eau de gisement a une salinité très élevée avec une teneur de 25.7%. Elle est caractérisée par un pH acide 2.32 à 20°C et également riche en élément Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺, Ba²⁺, Fe²⁺ et Cl⁻.

- **Echantillonnage du Gaz**

Le gaz utilisé pour les expériences provient d'un champ gazier. La composition globale du gaz est illustrée dans le **tableau 3.4**.

Tableau 3.4 : La composition du gaz utilisé pour la synthèse expérimentale de la poudre noire.

Constituants	Azote	CO ₂	Méthane	Ethane	Propane	I-butane	N-butane	Neo-pentane	i-pentane	N-pentane
% molaires	5.147	0.210	83.20	8.10	2..02	0.32	0.479	0.012	0.105	0.242
Constituants	Hexane	Heptane	Benzène	Octane	Toluène	Nonane	Décane	Un-décane	Do-décane	Tri-décane
% molaires	0.080	0.033	0.014	0.012	0.002	0.005	0.003	0.001	0.001	0.001

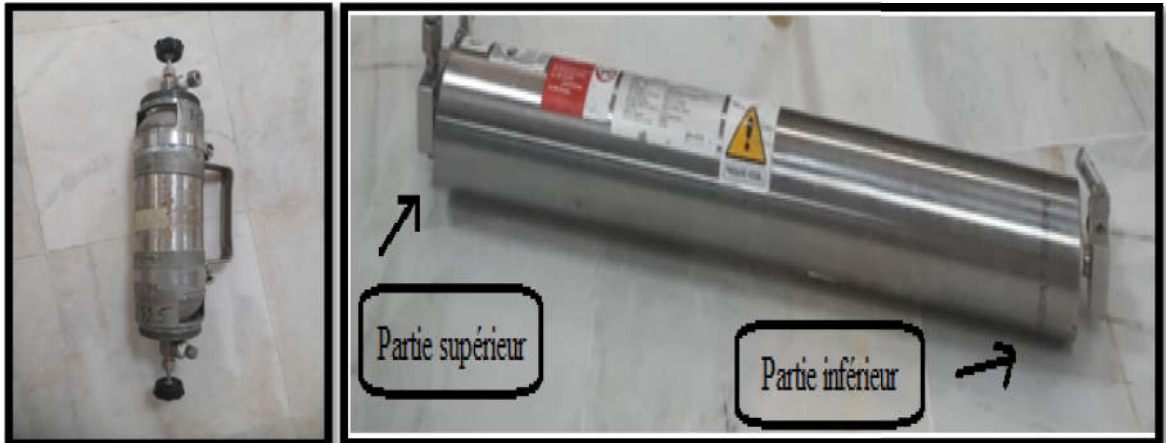
Cette composition de gaz contient au maximum des traces d'H₂S < 2 ppmv.

Le réacteur utilisé est une enceinte cylindrique en alliage inox-titane constitué de deux parties, la partie inférieure remplie d'eau à l'aide d'une pompe appropriée pour faire subir une pression à la partie supérieure qui est remplie des réactifs et mis dans une enveloppe chauffante aux températures des expériences en dynamique à l'aide d'un agitateur mécanique.

3.3.1.2 Protocole opératoire

Les expériences de reproduction de la formation de la poudre noire ont été menées dans un réacteur dynamique selon les trois étapes suivantes :

Etape 01 : Préparation des réactifs et du réacteur



Etape 2 : Introduction des réactifs et matériaux dans les conditions HPHT



Etape 03 : Déroulement de l'expérimentation



3.3.2 Expérimentations réalisées

Les expériences conduites dans cette partie ont été sélectionnées de façon à élucider l'influence des fluides transportés et l'éventualité de formation des dépôts de poudre noire [106].

3.3.2.1 Effet de présence de l'eau de gisement sur la formation de la poudre noire

Le coupon est mis dans le réacteur en présence 200mL de l'eau. Le cylindre scellé est mis dans un support avec une enveloppe chauffante maintenue à 60°C. La deuxième enveloppe du réacteur est remplie d'eau à l'aide d'une pompe pour faire subir à la partie supérieure du système une pression de 580Psi (40bar) qui est remplie de solution et le coupon (quart plein de solution). Une vitesse de rotation moyenne est maintenue durant 48h à l'aide d'un agitateur rotatif. A l'issue de l'expérience, le réacteur subit une dépression jusqu'à 180Psi (12.41 bar). Après décantation, le coupon est isolé et la solution est filtrée pour séparer les particules solides formées dans le liquide comme indiqué sur la figure 3.3.



Figure 3.3:Réacteur et le coupon en fin de réaction.

Le dépôt formé et récupéré de l'expérience subit une étude minéralogique par diffraction des rayons X (DRX) à l'aide d'un Diffractomètre PANalytical et l'étude de la morphologie des particules et du pourcentage massique des éléments à l'aide un microscope électronique à balayage (MEB) couplée à une spectroscopie à dispersion d'énergie précise (EDX). Le coupon contaminé en surface est récupéré à part pour être caractérisé par un microscope électronique à balayage (MEB) couplée à une spectroscopie à dispersion d'énergie précise (EDX).

3.3.2.2 Effet de présence du gaz brut sur la formation de la poudre noire

L'expérience est réalisée dans le même réacteur et conditions décrites précédemment. L'eau de gisement est remplacée par un volume de 280 ml de gaz brut.

En fin de réaction et après filtration, deux types de particules solides sont formés : particules déposées sur le coupon et particules en suspension dans le liquide généré durant l'expérience, comme le montre **la figure 3.4**.



Figure 3.4 : Particules déposées et particules en suspension générées durant l'expérience en présence du gaz brut.

Le dépôt formé et le coupon isolé après l'expérimentation sont soumis aux mêmes analyses et caractérisations (DRX, MEB et EDX) que celles réalisées précédemment.

Et dans l'objectif de fructifier cette partie de synthèse expérimentale de la poudre noire dans les installations de transport du fluide, nous avons procédé à des échantillonnages réels des déchets de poudre noire générés des stations de pompage et de prélèvement des dépôts des particules transportés retenus sur les filtres à cartouches en ligne.

3.3.2.3 Etude des cas des prélèvements réels de la poudre noire transportée

Les échantillonnages dédiés à la confirmation des mécanismes de formation élucidés par les expériences de laboratoires ont été comparés aux échantillons générés dans le transport. D'une part, la poudre noire accumulée au niveau des stations de pompage et extraite périodiquement durant les opérations de maintenance a fait l'objet de préparation des échantillons sur site conformément à la fiche d'échantillonnage (*annexe 01*).

D'autre part, des compositions retenues sur filtres à cartouches (**figure 3.5**) ont été préparés sous hotte selon les étapes suivantes avec respect strict des mesures de sécurité

liées à la présence éventuelle des traces de mercure ou autres traces toxiques ou pyrophoriques :

- Remuer plusieurs fois la cartouche horizontalement et verticalement pour récupérer l'ensemble des particules solides retenues en surface de la couche filtrante.
- Procéder à l'ouverture de la cartouche et de l'ensemble des parties des couches filtrantes, remuer dans les deux sens pour récupérer la partie des particules retenues en interne.
- Les échantillons séparés sont soumis à une séparation par effet magnétique pour isoler les deux types de minéraux transportés.
- Des échantillons sont préparés à l'issue et soumis à l'analyse et caractérisation (DRX, MEB/EDX et Granulométrie).

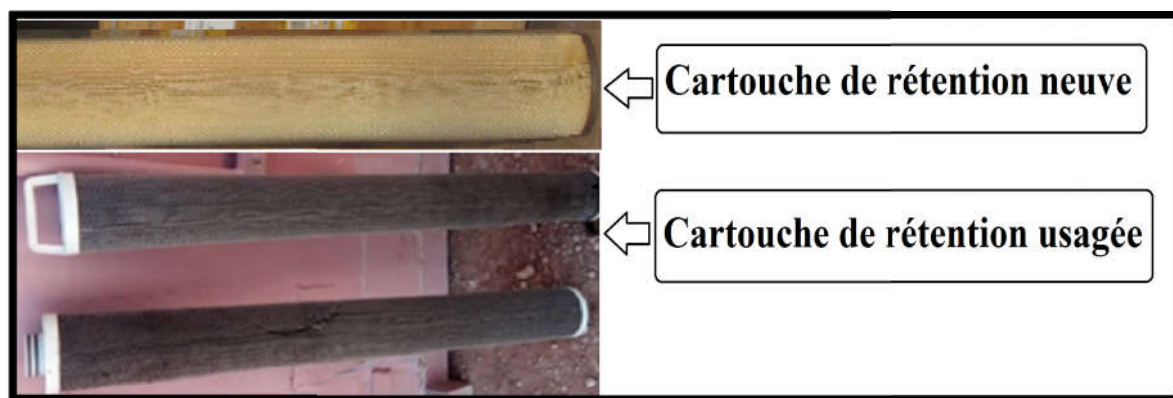


Figure 3.5 : Filtres à cartouches neuve et usagée.

Les différentes étapes de préparation sont représentées sur **la figure 3.6** pour les échantillons transportés et **la figure 3.7** pour ceux retenus sur les filtres à cartouches.



Figure 3.6 : Séparation sélective des compositions de poudre noire constituée de partie magnétique et autres minéraux (échantillons transportés).

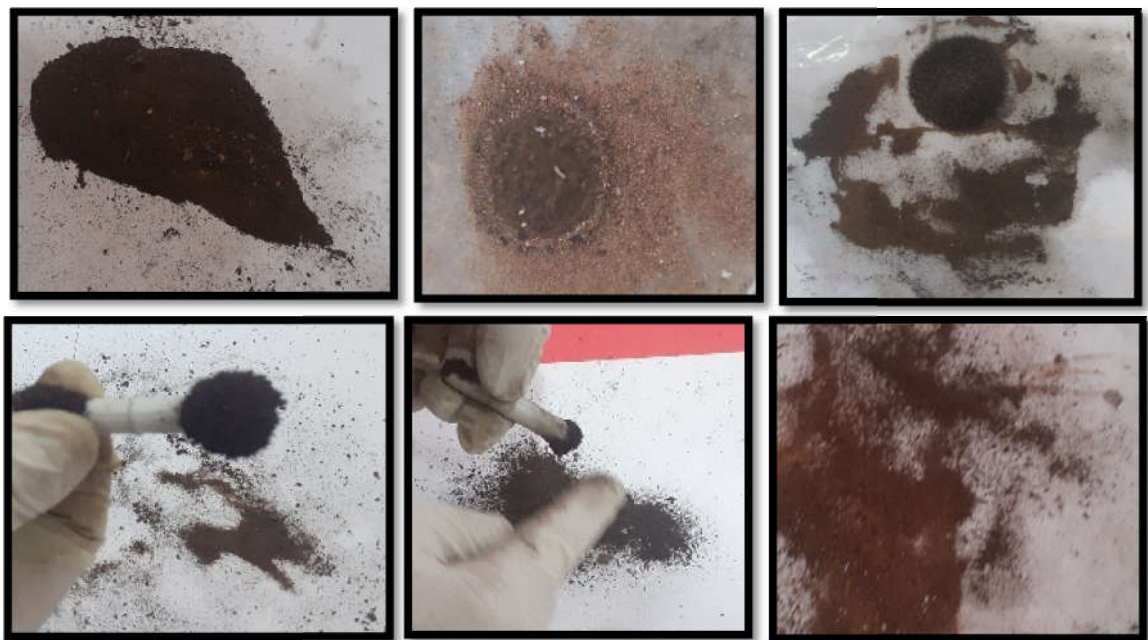


Figure 3.7 : Séparation sélective des compositions de poudre noire constituée de partie magnétique et autres minéraux (échantillons retenus sur filtre à cartouches).

Chapitre 4 :

Etude analytique -
sources et mécanismes
de formation de la
poudre noire

L'étude analytique des sources et mécanismes de formation de la poudre noire est menée sur des échantillonnages de références prélevés dans des positions les plus indiquées de déposition variables de ces particules à l'émergence du puits de production du gaz et des sections de traitements. L'objectif recherché est de préciser l'influence de la composition du gaz et des impuretés qui le constituent (H_2O , CO_2 , H_2S et autres composés soufrés et oxygénés), présence d'autres dépôts minéraux et organiques, les conditions du process et la nature des matériaux de traitement utilisés. A cet effet, trois Unités de production et de traitement ont fait l'objet de cette étude. Elles sont dénommées dans la suite du travail : Unité1, Unité 2 et Unité 3.

4.1 Etude des compositions physico-chimiques

4.1.1 Unité 1

Les résultats de l'analyse physique de la poudre noire sont présentés dans le **tableau 4.1**. D'après les résultats obtenus, on peut noter que la teneur en humidité des échantillons est faible, allant de 1,48 % à 3,47 %. En ce qui concerne l'étude de la teneur en matière organique et minérale, on constate que la majorité des dépôts est constituée de matière minérale avec un pourcentage d'environ 90 %, tandis que le pourcentage de matière organique est relativement important avec une teneur variant approximativement de 3 à 10 %.

Tableau 4.1: Résultats de l'analyse physique des dépôts prélevés du process de traitement de gaz/GPL de l'Unité 1.

Positions	Humidité (%)	Matière organique (%)	Matière minérale (%)
Tête de puits	3.25	6.12	90.63
Déshydratation	2.65	9.91	87.44
Dééthaniseur	1.48	3.36	95.16
Débutaniseur	3.47	3.21	93.32

4.1.2 Unité 3

Les résultats de l'analyse physique de la poudre noire sont présentés dans le **tableau 4.2**. D'après les résultats obtenus, on peut noter que la teneur en humidité des échantillons est faible, allant de 0.45 % à 1.94 %. En ce qui concerne l'étude de la teneur en matière

organique et minérale, on constate que la majorité des deux dépôts est constituée de matière minérale, tandis que le pourcentage de matière organique est relativement important.

Tableau 4.2: Résultats de l'analyse physique des dépôts prélevés du process de production de gaz/GPL dans l'Unité 3.

Emplacement	Humidité %	Matière organique%	Matière minérale %
Dééthaniseur	1,94	35,33	62,73
Débutaniseur	0,45	5,37	94,18

Discussion

L'humidité indique la présence de vapeur d'eau dans le gaz, qui a été très probablement absorbée par les précipités formés. Cela indique la possibilité d'une corrosion due à la présence simultanée de gaz éventuellement corrosifs (CO_2 , H_2S , O_2) et d'humidité condensable (H_2O) dans les installations. Si les températures du point de rosée sont atteintes, la vapeur d'eau se condense sur les parois internes des pipelines et tubing de transport.

La teneur organique la plus élevée est observée pour l'échantillon provenant de l'unité de déshydratation avec 9,91 % pour la première unité et dans la section de séparation avec 35,33% dans la troisième unité, ce qui est très probablement dû à la contamination du flux gazeux par des quantités de matières organiques. La présence de substances organiques dans la PN a été signalée par de nombreux auteurs. **Santos et al [107]** ont signalé la présence de boues huileuses dans l'industrie du pétrole et du gaz dont leur composition est complexe et contient des hydrocarbures, de l'eau et également formée de minéraux inorganiques et de particules solides. **Trifilieff et al [52]** ont révélé l'apparition de matières organiques dans la composition de la poudre noire et ont souligné qu'elles provenaient de paraffines, d'asphaltènes et des glycols. Dans leur étude, **Godoy et al [108]** ont indiqué que la PN générée dans le pipeline de GN et contient principalement de l'oxyde de fer (81%) et de la matière organique résiduelle (9%). **Sherik[80]**, a précisé que la PN peut être sec, sous forme de poussière ou humide lorsqu'elle est combinée à des hydrocarbures liquides, des huiles de compresseur, etc.

4.2 Caractérisation minéralogique par DRX

Les résultats de l'analyse par diffraction des rayons X des dépôts échantillonnés présentent une variété de composants minéraux tels que le carbonate de calcium (CaCO_3) et de fer (FeCO_3), le sulfure de fer de type pyrite (FeS_2), les oxydes de fer ; la magnétite (Fe_3O_4), l'hématite (Fe_2O_3) et l'oxy-hydroxyde de fer ($\text{FeO}(\text{OH})$). On trouve également du SiO_2 et de l'halite (NaCl). D'après ces résultats, il est évident que la composition de l'échantillon dépend de sa position dans le processus de production et de traitement du gaz et, par conséquent, des conditions de fonctionnement de l'équipement étudié, telles que la composition du gaz, la pression et la température.

4.2.1 Unité 1

La **figure 4.1** représente les résultats de l'identification par DRX d'un dépôt prélevé en tête de puits. On peut observer que ce dépôt est dominé par le CaCO_3 en raison des nombreux pics correspondant au CaCO_3 observé à des valeurs de 2θ : 23.191° , 29.473° , 36.036° , 43.242° , 47.587° , 48.601° , 60.794° et 64.678° . Des quantités supplémentaires sont également détectées de SiO_2 et observées à des valeurs de 2θ : 26.613° , 39.54° et 57.563° , le Al_2O_3 est observé à des valeurs de 2θ : 35.13° et 37.793° , le FeS_2 est observé à des valeurs de 2θ : 56.639° et 63.192° et enfin le NaCl apparaît à des valeurs de 2θ : 31.691° et 45.460° .

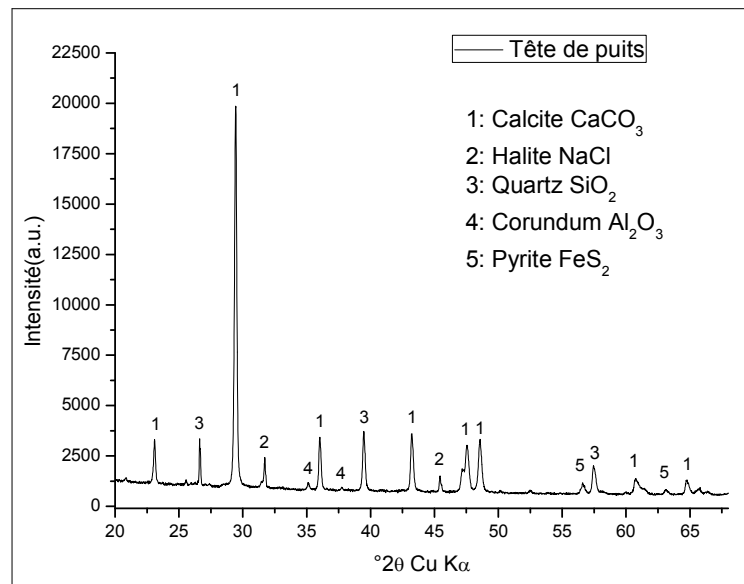


Figure 4.1 :Diffractogramme d'un dépôt prélevé en tête de puits (Unité 1).

La **figure 4.2** illustre le diffractogramme d'un dépôt prélevé du traitement de gaz « Déshydratation ». Le carbonate de calcium semble être le principal composé de ce dépôt, il est observé à des valeurs de 2θ : 27.293° , 299.509° , 36.241° , 37.977° , 38.457° , 42.879° , 45.963° , 48.273° , 50.197° , 52.507° , 52.988° , 56.835° , 9.145° et 61.842° . Ce matériau est très probablement transporté par le flux de gaz vers l'unité d'élimination de l'humidité. Les composés de fer ne sont présents que sous une seule forme, celle de l'oxyhydroxyde de fer (FeO(OH)). En outre, la teneur en FeO(OH) est significative, avec le pic le plus élevé sur le diffractogramme observé à la valeur de 2θ : 26.237° , d'autres pics sont observés à des valeurs de 2θ : 41.249° , 57.703° et 66.557° . En plus, on trouve du sulfate de calcium, repéré à des valeurs de 2θ : 30.952° et 39.607° ainsi que du SiO₂ observé à des valeurs de 2θ : 26.718° et 33.262° et de l'hydroxyde d'aluminium à des valeurs de 2θ : 20.937° , 37.297° , 55.006° et 60.013° . Il semble que le flux de gaz transporte des quantités de poussières recueillies en tête de puits, dans les pipelines et dans les collecteurs. Les espèces CaCO₃, CaSO₄, SiO₂, Al(OH)₃ pourraient provenir du réservoir ou des poussières de tamis moléculaires de déshydratation.

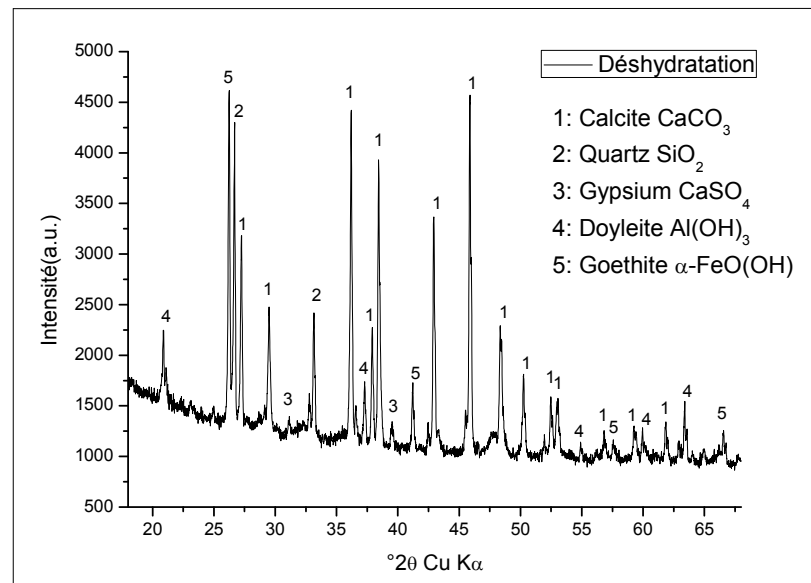


Figure 4.2: Diffractogramme d'un dépôt prélevé du traitement de gaz « Déshydratation » (Unité 1).

Dans la **figure 4.3** le dépôt récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur », on peut observer la disparition du carbonate de calcium, du NaCl et des composés d'aluminium. Le diffractogramme est dominé par les composés de fer, tandis que le SiO₂ est présent dans une certaine proportion à des valeurs de 2θ : 20.927° , 26.603° , 39.398° , 40.266° et

50.082°. La poudre noire est présente sous forme d'oxydes de fer, principalement Fe_3O_4 qui est observé à des valeurs de 2θ : 18.418°, 30.063°, 35.457°, 43.057°, 53.354°, 57.107°, 60.097° et 62.01° suivi de celle de Fe_2O_3 observé à des valeurs de 2θ : 24.105°, 33.03°, 49.507°, 54.034° et 63.944°, tandis que $\alpha\text{-FeOOH}$ observé à des valeurs de 2θ : 21.794°, 9.030° et 61.058° est moins présent.

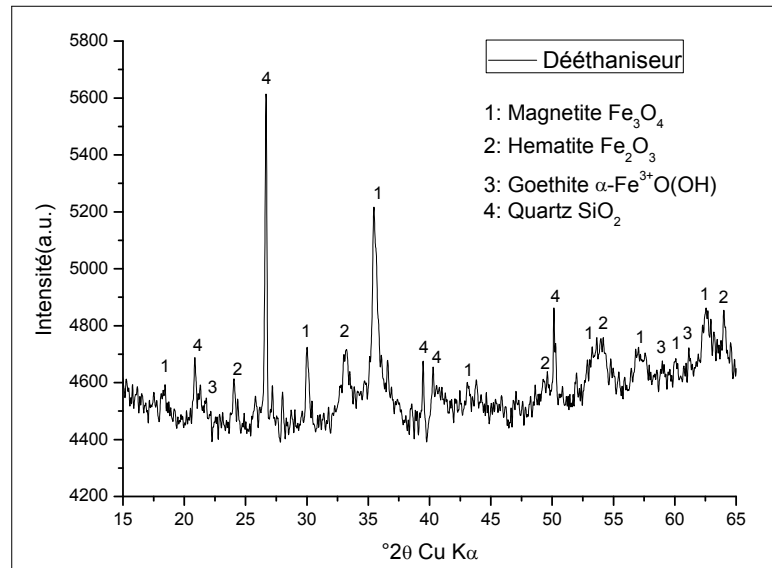


Figure 4.3 : Diffractogramme d'un dépôt récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur » (Unité 1).

La **figure 4.4** représente les résultats DRX de PN récupéré du séparateur LPG/condensats « Débutaniseur ». Les composés de fer sont prédominants, avec des quantités mineures de SiO_2 observé à des valeurs de 2θ : 21.019° et 26.780°. Comme le dépôt est récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur », on observe l'absence d'autres précipités à base de calcium et d'aluminium. Cette observation confirme que le calcium, l'aluminium et le SiO_2 sont observés dans le dépôt prélevé en tête de puits et le dépôt prélevé du traitement de gaz « Déshydratation » et principalement transportés à partir du puits. On peut noter que les composés ferreux sont présents sous forme de Fe_2O_3 est observé à des valeurs de 2θ : 24.12°, 33.16°, 40.763°, 49.448°, 53.516°, 55.395°, 57.767°, 62.633° et 64.143°, puis de Fe_3O_4 observé à des valeurs de 2θ : 35.628°, 37.224°, 46.880° et 6.969° et de FeS_2 en moindre quantité observé à des valeurs de 2θ : 30.059°, 34.041° et 43.956°.

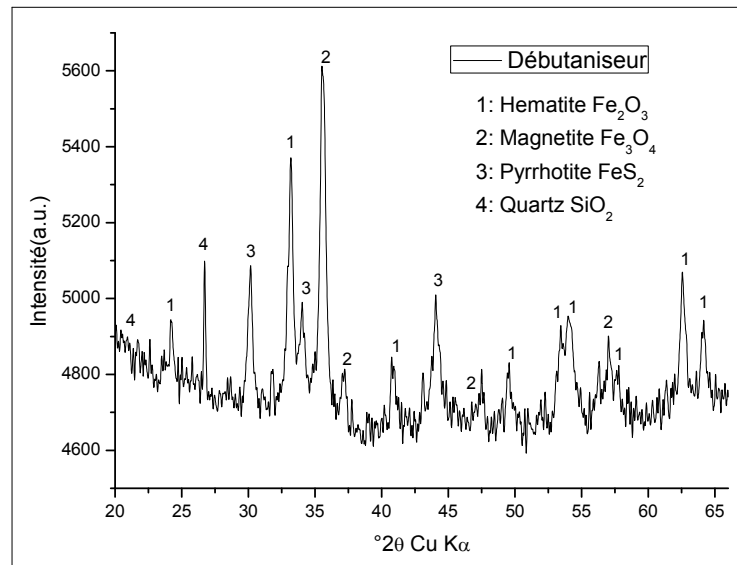


Figure 4.4 : Diffractogramme d'un dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats
« Débutaniseur » (unité 1).

4.2.2 Unité 2

La **figure 4.5** représente les résultats de l'identification DRX d'un dépôt prélevé en tête de puits. Le dépôt est composé de carbonate de fer ; sidérite à des valeurs de 2θ : 24.655° , 32.020° , 38.212° , 42.231° , 45.914° et 52.697° , ainsi les carbonates de calcium ; calcite à des valeurs de 2θ : 29.510° , 39.631° , 43.322° et 60.898° . Additivement, les oxydes de fer de type hématite sont observés à des valeurs de 2θ : 30.092° , 37.121° , 56.961° et 62.572° et les oxy-hydroxyde de fer (goethite) sont observés à des valeurs de 2θ : 33.102° , 35.530° , 36.621° et 51.769° . En outre, le quartz semble être le composé principal du dépôt en accord aux pics observés à des valeurs de 2θ : 20.963° , 26.746° , 40.304° , 50.269° et 60.062° .

L'évaluation des résultats du dépôt prélevé du traitement de gaz « Déshydratation » présent dans la **figure 4.6**, a révélé que la composition est principalement formée d'oxydes de fer ; magnétite Fe_3O_4 observée à des valeurs de 2θ : 35.537° , 41.646° , 57.141° et 62.536° ainsi que le sulfure de fer ; pyrrhotite FeS identifié à des valeurs de 2θ : 30.014° , 33.777° , 43.635° et 53.264° . En plus, les poussières de tamis moléculaires de déshydratation ; Zéolite LTA (4A) apparaissent à des valeurs de 2θ : 7.122° , 10.297° , 12.529° , 21.559° , 23.918° et 27.081° . En outre le quartz est observé à des valeurs de 2θ : 26.137° et 65.010° .

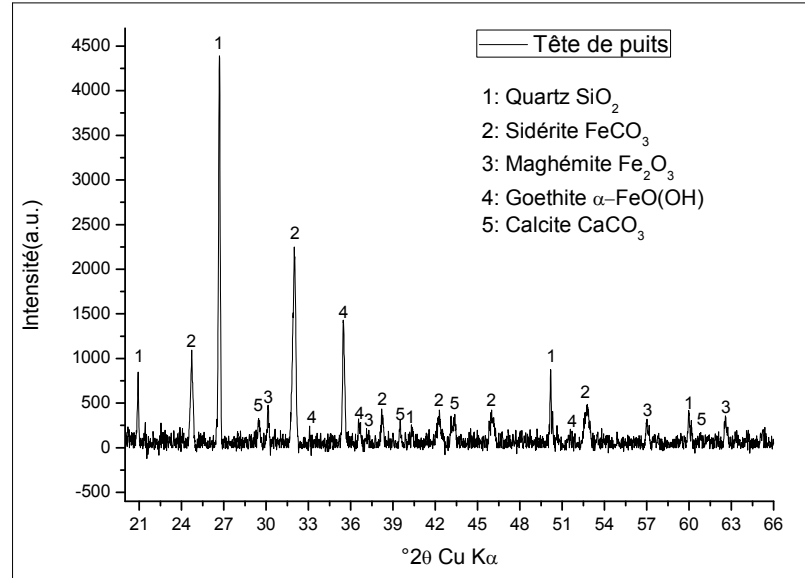


Figure 4.5 : Diffractogramme d'un dépôt prélevé en tête de puits (Unité 2).

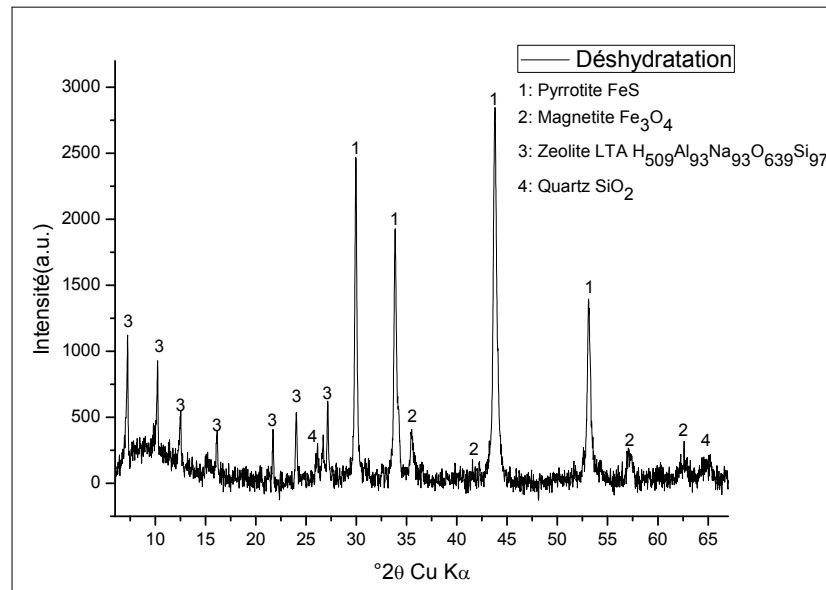


Figure 4.6 : Diffractogramme d'un dépôt prélevé du traitement de gaz « Déshydratation » (Unité 2).

La **figure 4.7** représente les résultats de l'identification par DRX d'un dépôt récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur », et présente des pics d'oxyde de fer, d'oxy-hydroxyde de fer et de sulfure de fer. La magnétite Fe_3O_4 est observée à des valeurs de 2θ : 18.28° ; 30.07° ; 35.44° ; 47.41° ; 6.97° et 62.69° , l'hématite Fe_2O_3 est également présente à des valeurs de 2θ : 23.62° ; 38.48° et 49.55° . La goethite ($\alpha\text{-FeO(OH)}$) est parmi les formes

allotropique d'oxy-hydroxyde de fer, elle est présente à des valeurs de 2θ : 21.40° ; 26.67° ; 33.21° ; 36.69° ; 40.08° ; 41.16° ; 50.63° et 59.11° . En outre, on note l'apparition de sulfure de fer de type pyrrhotite FeS à deux valeurs de 2θ : 44.01° et 53.31° .

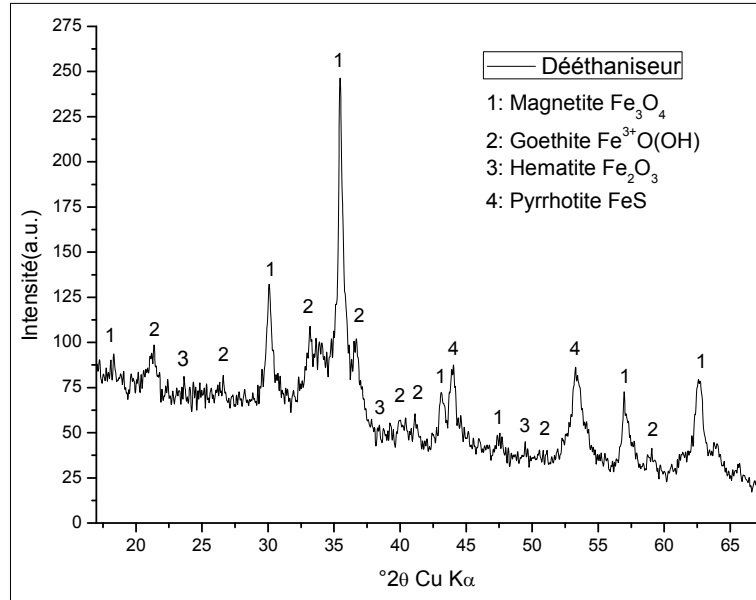


Figure 4.7 :Diffractogramme d'un dépôt récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur » (Unité 2).

La **figure 4.8** représente les résultats de l'identification DRX d'un dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats « Débutaniseur». L'échantillon présente principalement les oxydes de fer de type magnétite Fe_3O_4 à des valeurs de 2θ : 18.42° ; 30.13° ; 35.43° ; 37.12° ; 43.28° ; 57.01° et 62.74° , et l'hématite Fe_2O_3 à des valeurs de 2θ : 24.23° ; 33.17° ; 40.92° ; 49.43° ; 54.14° et 64.08° . On souligne également la présence en faible concentration d'halite NaCl à des valeurs de 2θ : 27.77° ; 31.82° et 45.55° . Aussi, le gypse $CaSO_4.2H_2O$ se trouve à des valeurs de 2θ : 21.11° ; 23.65° et 59.45° .

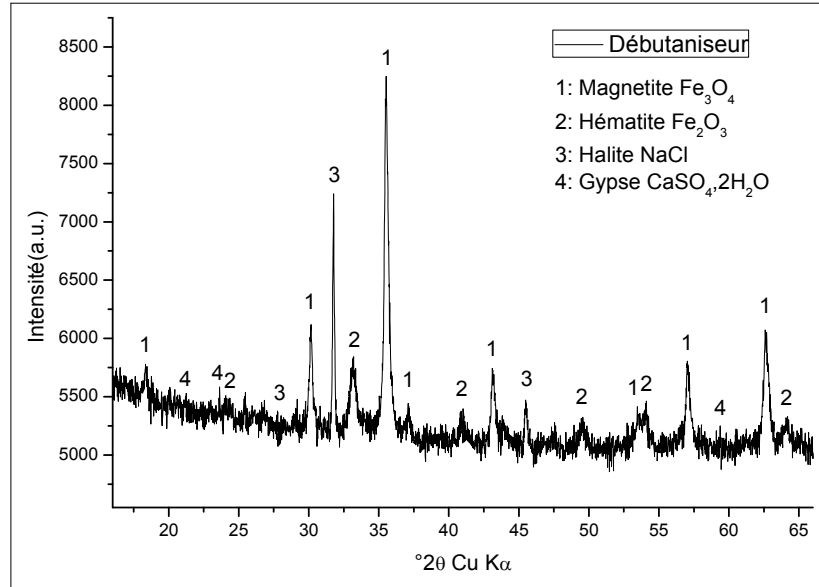


Figure 4.8: Diffractogramme d'un dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats « Débutaniseur » (Unité 2).

4.2.3 Unité 3

La **figure 4.9** représente les résultats de l'identification DRX d'un dépôt récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur ». On peut observer que ce dépôt est dominé par la présence de NaCl en raison des nombreux pics observés à des valeurs de 2θ : 27.26° , 31.66° , 45.37° , 53.79° , 56.48° et 66.19° . Des quantités supplémentaires de Fe_3O_4 sont également détectées à des valeurs de 2θ : 30.06° , 35.37° , 43.08° et 62.59° .

L'examen de la **figure 4.10** montre la disparition du NaCl du dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats « Débutaniseur ». Le diffractogramme est dominé par les composés de fer. La poudre noire est présente sous forme d'oxyde de fer de type Fe_3O_4 observé à des valeurs de 2θ : 18.36° , 30.20° , 35.40° , 43.19° , 53.68° , 57.05° et 62.72° , tandis que le $\alpha\text{-FeOOH}$ est moins présent et repéré à des valeurs de 2θ : 21.24° , 26.44° , 33.09° , 36.64° et 59.06° .

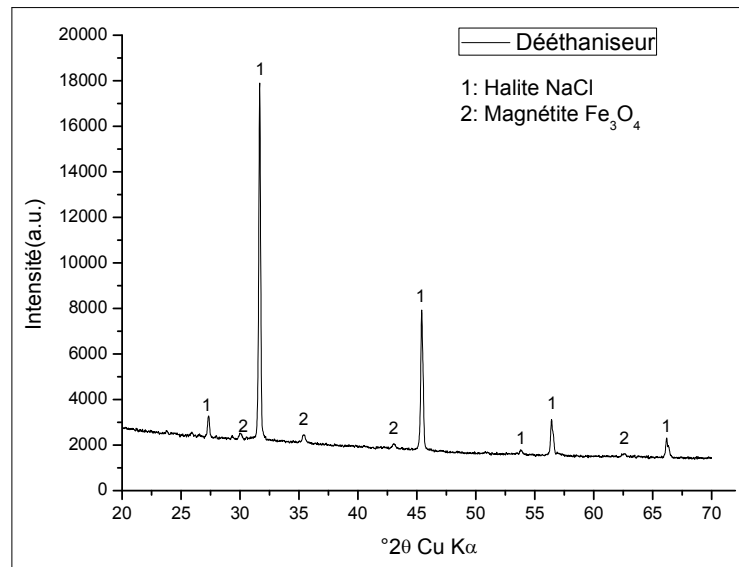


Figure 4.9:Diffractogramme d'un dépôt récupéré du séparateur du gaz
« Dééthaniseur » (unité 3).

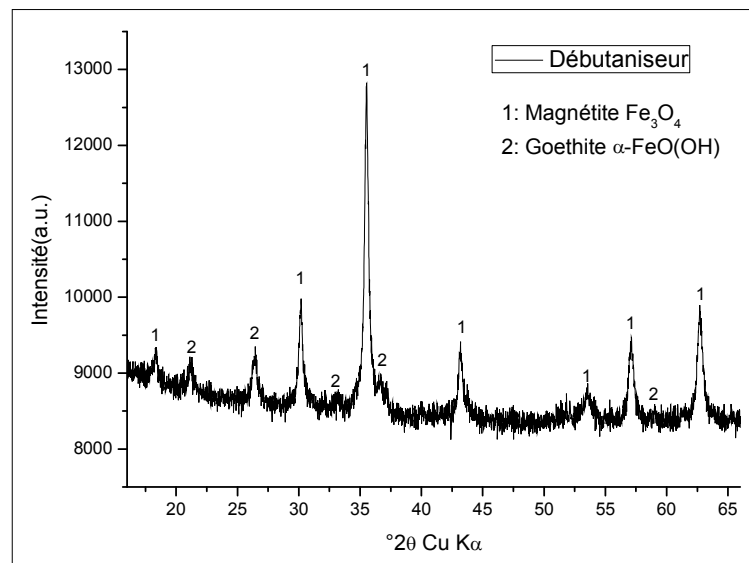
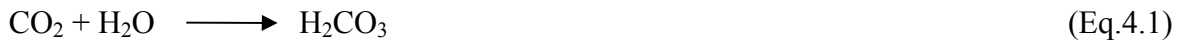


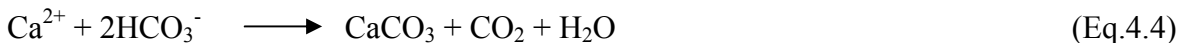
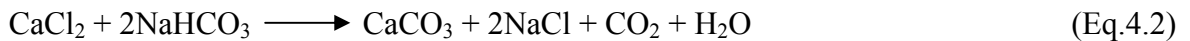
Figure 4.10:Diffractogramme d'un dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats
« Débutaniseur » (Unité 3).

Discussion

La présence de CaCO_3 est due à l'eau provenant du réservoir. La formation de CaCO_3 (Eq.4.1) est due à la réaction du CO_2 dissous dans l'eau pour former du carbonate (Eq.4.2). Les données du **tableau 1.1** ont confirmé la présence de CO_2 et de vapeur d'eau dans la composition du gaz. Mélangées, ces deux espèces peuvent générer un ion carbonate. Dans les bonnes conditions de pression et de température, le CO_2 peut interagir avec l'eau pour former de l'acide carbonique selon l'équation (Eq.4.2):



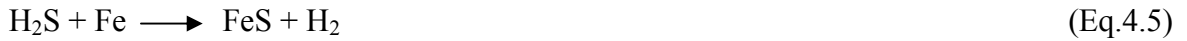
Dans le champ gazier étudié, la production est constamment soutenue par le maintien de la pression [109]. Il est bien établi que, dans la production de gaz, l'injection d'eau dans le gisement pour le laver et/ou pour augmenter la pression entraîne une augmentation de la production. Ce processus entraîne la précipitation de dépôts solides, tels que la calcite CaCO_3 et l'halite NaCl . De grandes quantités d'eau contenant des ions carbonates sont injectées dans le réservoir contenant des ions calcium. Le contact entre ces deux fluides entraîne une précipitation dans les puits de production, les installations de surface et autres pipelines [110]. De plus, les fortes variations de pression et de température qui se produisent lors de la remontée du gaz à la surface dans les puits de production favorisent la formation de dépôts de CaCO_3 . La base du problème d'incompatibilité qui donne des précipités dépend du pH de la solution aqueuse est illustrée dans les réactions suivantes :



De même, la précipitation de l'halite (NaCl) peut être favorisée également par la chute de pression en tête de puits où la pression du réservoir environ 165 Kg/cm^2 et la pression en tête de puits environ 81.5 Kg/cm^2 , aussi elle peut être dû à la salinité élevée de l'eau de formation avec une teneur d'environ 25% ou bien du dessalement par l'injection de l'eau pour maintenir la pression du réservoir (le cas de la récupération secondaire).

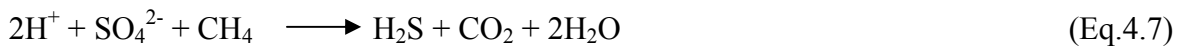
Le SiO_2 et l'alumine (Al_2O_3) observés sont des matériaux de formation qui proviennent des roches réservoirs par entraînement du gaz. Les argiles et le sable sont connus pour faire partie de la roche de formation. La pyrite (FeS_2) est le seul composé ferreux détecté. Il peut

s'agir d'un produit de corrosion ou provenant des roches du réservoir de gaz. Le produit de la corrosion sous forme de sulfure de fer a une origine à la fois chimique et microbienne dans les puits internes des conduites en acier. La voie chimique est étayée par la présence de H₂S dans le gaz d'alimentation (**tableau 1.1**). La concentration de H₂S peut atteindre 5ppm dans le gaz d'alimentation. Le sulfure de fer est le produit de la réaction entre le fer et le sulfure d'hydrogène [6, 111] :



Lorsque la concentration de H₂S augmente, du FeS₂ peut se former à la suite de la réaction : $2\text{H}_2\text{S} + \text{Fe} \longrightarrow \text{FeS}_2 + 2\text{H}_2$ (Eq.4.6)

Plusieurs études bactériologiques dans les puits étudiés dans le sud Algérien ont prouvé la présence de bactéries dans les canalisations [109]. En particulier, des essais antérieurs sur le terrain ont permis d'identifier un nombre considérable de SRB se développant sur certains pipelines dans les régions étudiées. Les sulfures de fer peuvent être liés à la corrosion sous influence microbienne (MIC) [112], qui est une forme de corrosion dans les pipelines. Ce type de corrosion peut être dû à deux formes de bactéries : les bactéries réduisant les sulfates (SRB) [113] ou les bactéries produisant de l'acide (APB) [114]. Les SRB consomment des sulfates, un ion omniprésent dans les eaux du sud algérien qui en contiennent beaucoup [115]. Elles produisent ensuite du sulfure d'hydrogène H₂S selon (Eq.4.7) (le méthane est utilisé à titre illustratif).



Le H₂S peut réagir pour former un certain nombre de sulfures de fer en tant que produits indicateurs de l'activité de la CMI, comme indiqué dans les équations (Eq.4.8) et (Eq.4.9) [116].



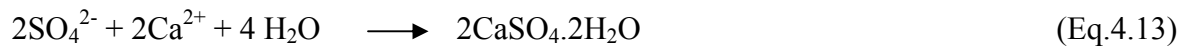
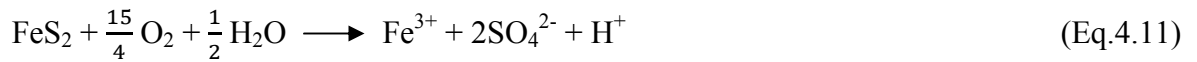
Dans des conditions plus oxydantes, la pyrite peut se former comme suit :



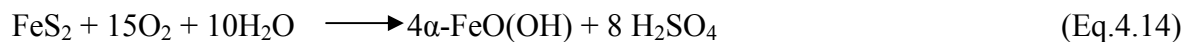
En outre, la pyrite peut également provenir en partie d'une manière qui n'est pas la corrosion. Elle provient du dépôt (roche-réservoir) et forme ensuite un dépôt calcaire. Des

études menées par le département de sédimentologie de la société SONATRACH ont montré que les roches des réservoirs de gaz au sud algérien contiennent des quantités de minéraux composés de fer tels que la pyrite et ont conclu qu'une partie du fer dans les écailles en têtes des puits et d'autres parties des installations provient de ces minéraux qui sont transportés par le flux de gaz ascendant en tant qu'impuretés de particules solides [116].

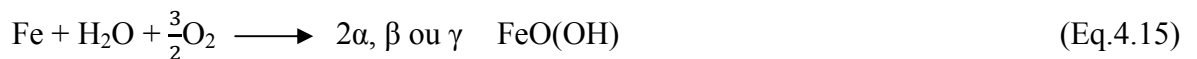
En plus, on note que la présence des traces d'autres dépôts tels que le sulfate de calcium de type gypse $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ peut se former dans le cas de la diminution de pH probablement dû de l'oxydation du sulfure de fer [117], ce qui conduit à la dissolution de la calcite [118], selon les réactions suivantes :



En outre, on note la présence de poussière résultant probablement de l'effritement de tamis moléculaires de déshydratation à base d'oxyde d'aluminium du type Al_2O_3 . Le $\text{FeO}(\text{OH})$ peut très probablement provenir de l'oxydation de la pyrite des puits par l'oxygène. Lorsque l'eau produite par les puits de gaz atteint la surface, elle peut entrer en contact avec l'oxygène de l'air. Selon **Cornell et Schwertman [119]**, la pyrite réagit avec l'oxygène dissous dans l'eau et se transforme en goethite et en acide sulfurique selon la réaction suivante :

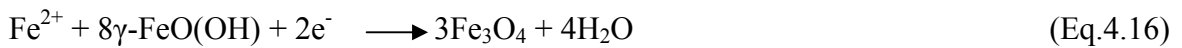


Les espèces $\text{FeO}(\text{OH})$ peuvent également provenir de l'attaque directe du fer par l'oxygène en présence d'eau selon la réaction suivante :



Selon **Wazzan et al [120]**, les aciers au carbone, qui sont largement utilisés dans l'industrie du pétrole et du gaz en raison de leurs propriétés mécaniques, sont particulièrement sensibles à la corrosion lorsqu'ils sont exposés à l'oxygène et à l'humidité de l'environnement, ce qui entraîne la formation d'oxydes de fer.

Comme le montrent les résultats de nos expériences, il semble que la magnétite (Fe_3O_4) soit l'élément majoritaire dans la composition de la poudre noire. Sa formation est favorisée en fonction des conditions de température et de pression considérées dans les positions de son échantillonnage. Les oxydes de fer peuvent être produits par l'oxydation des parois internes non revêtues des tuyauteries en acier. Lorsque l'oxygène dissous est faible, les oxy-hydroxydes de fer obtenus selon les équations (Eq.4.14) et (Eq.4.15) sont des produits intermédiaires, mais ils sont instables et se transforment rapidement en magnétite (Fe_3O_4) comme indiqué dans l'équation (Eq.4.16) [96] :



La forme hématite (Fe_2O_3) de l'oxyde de fer s'accumule souvent lorsque l'eau du système est saturée en oxygène dissous [96].

La génération du carbonate de fer est précédée par la réaction de dioxyde de carbone CO_2 avec H_2O qui conduit à l'acide carbonique H_2CO_3 , ce dernier réagit avec le fer pour donner la sidérite FeCO_3 (Eq.4.17, Eq.4.18)[6, 121].



L'entrée possible d'air/d'oxygène dans le système par certaines parties de l'installation de traitement du gaz et sa réaction ultérieure avec le Fe/FeS pourraient être une autre cause probable de la présence d'oxydes de fer dans les échantillons. En outre, lorsque la température augmente, les oxy-hydroxydes de fer sont transformés par déshydratation en oxydes tels que la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et la magnétite Fe_3O_4 qui sont les principaux composants de la poudre noire [122]. De nombreux auteurs [122,123] ont signalé que lorsque la température augmente, les oxy-hydroxydes de fer se transforment par déshydratation en Fe_2O_3 et Fe_3O_4 . La formation de ce dernier a été observée à partir d'une température de 90°C . Dans notre étude, la surveillance des paramètres dans le processus gazier montre que la température en tête du puits est comprise entre 50 et 80°C alors qu'elle atteint environ 210°C dans le fond du Débutaniseur. Le sulfure de fer sous forme de pyrite (FeS_2) fait partie des produits de corrosion formés dans le Débutaniseur. La formation de pyrite nécessite une source de soufre. Par conséquent, la présence d'une teneur en H_2S dans la phase gazeuse pourrait être l'une des raisons de la formation de pyrite dans le Débutaniseur.

4.3 Détermination de la composition élémentaire chimique des dépôts par FRX

4.3.1 Unité 1

Les résultats de la composition chimique élémentaire réalisée par spectrométrie de fluorescence X sont présentés dans le **tableau 4.3**. Le dépôt prélevé en tête de puits a une composition en calcium de 51,25 %, ce qui confirme les résultats de la DRX indiquant la présence de CaCO_3 comme composé majoritaire dans le dépôt prélevé en tête de puits. On note également la présence de fer à 2,36 % et de soufre à 0,42 % par projection avec les résultats de DRX, ce qui correspond à la formation d'un dépôt de FeS_2 . Des traces d'aluminium avec 2,53 %, de chlore 1,18 %, de silicium 1,71 % sont également observées dans les résultats de DRX sous forme d' Al_2O_3 , NaCl et SiO_2 respectivement. Les résultats de FRX du dépôt prélevé du traitement de gaz « Déshydratation » ont révélé que la composition est presque identique à celle du dépôt prélevé en tête de puits, avec la présence de CaCO_3 et CaSO_4 (Ca, 34,99 % ; S, 3,86 %), SiO_2 (Si, 0,54 %) et d'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Al, 2,67 %). Cependant, la teneur en fer est de 12%. Par comparaison avec les résultats de la DRX, il correspond à l'oxy-hydroxyde de fer $\text{FeO}(\text{OH})$.

Les dépôts rencontrés au cours du processus dans la section de séparation sont également indiqués dans le **tableau 4.3**. D'une part, l'échantillon récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur » a une composition de 52,73 % de fer, principalement sous forme d'oxyde de fer du type Fe_3O_4 et Fe_2O_3 et d'oxy-hydroxyde de fer du type $\text{FeO}(\text{OH})$, en plus de la présence de silicium 9,83 % (SiO_2 par DRX), ainsi que la présence de soufre 12,75%, d'aluminium 4,51 % et de sodium 2,14 %. D'autre part, le dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats « Débutaniseur » est principalement constitué de fer à 73,36 % sous forme d'oxyde de fer Fe_2O_3 et Fe_3O_4 ou de sulfure de fer FeS_2 (S, 21,03 %) et de silicium à 1,55% sous forme de traces de SiO_2 .

Tableau 4.3 : Résultats des compositions chimiques par FRX de l'unité 1 exprimés en pourcentage massique (%).

Désignation	Na (%)	Al (%)	Si (%)	S (%)	Ca (%)	Mn (%)	Fe (%)	Cl (%)	Autres éléments(%)
Tête de puits	0.89	2.53	1.74	0.42	51.25	0.13	2.36	1.18	39.5
Déshydratation	0.62	2.67	5.54	3.86	34.99	0.28	12.00	0.03	40.01
Dééthaniseur	2.14	4.51	9.83	12.75	0.54	0.49	52.73	0.18	16.83
Débutaniseur	0.87	0.70	1.55	21.03	0.39	0.39	73.36	0.90	0.81

4.3.2 Unité 2

Les résultats de la composition chimique élémentaire réalisée par spectrométrie de fluorescence X sont présentés dans le **tableau 4.4**. Le dépôt prélevé en tête de puits a une composition en fer de 55.55%, ce qui confirme les résultats obtenus par DRX avec la présence de FeCO_3 , Fe_2O_3 et $\alpha\text{-FeO(OH)}$. On note également la présence de SiO_2 comme composé plus dominant accord aux résultats de DRX avec un pourcentage de silicium de 18.28%, ainsi la présence de CaCO_3 (Ca, 3.07%) et de l'aluminium de 3.84%. En outre, Des traces de sodium avec 0.13 %, de chlore 0.15 %. Les résultats du dépôt prélevé du traitement de gaz « Déshydratation » ont révélé que les résultats de DRX sont presque similaires à ceux du FRX où le sulfure de fer est le composé principal de ce dépôt avec des pourcentages en fer de 71.69% et en soufre de 20.97%. En plus, des traces de silicium 0.35%, le sodium <0.01% et l'aluminium 0.13% sont repérés dans l'échantillon dû à la présence des poussières de tamis moléculaire « zéolithe 4A ».

Les dépôts trouvés au cours du processus dans la section de séparation (Dééthaniseur et Débutaniseur) sont constitués principalement de composés ferreux avec un pourcentage de 76,65% et 58.7% respectivement. Le soufre est également abondant, avec des pourcentages de 20.43% et 11.19% respectivement. Il convient également de noter que la position et la nature du gisement joue un rôle important dans sa composition. Les résultats de FRX du dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats « Débutaniseur » peut être probablement de l'halite NaCl (Na, 1.9% et Cl, 5.98%). En outre, les traces de quartz sont détectées par DRX dans les deux échantillons où les pourcentages de silicium sont de 0.76% et 0.6% respectivement.

Tableau 4.4 : Résultats des compositions chimiques par FRX de l'Unité 2 exprimés en pourcentage massique (%).

Désignation	Na (%)	Al (%)	Si (%)	S (%)	Ca (%)	Mn (%)	Fe (%)	Cl (%)	Autres éléments (%)
Tête de puits	0,13	3,84	18,28	0,8	3,07	0,73	55,55	0,15	17,45
Déshydratation	<0,01	0,13	0,35	20,97	0,02	0,5	71,69	0,01	6,97
Dééthaniseur	0,2	0,45	0,76	20,43	0,42	0,23	76,65	0,71	1,74
Débutaniseur	1,9	0,1	0,6	11,19	2,44	0,26	58,7	5,98	27,07

4.3.3 Unité 3

Les résultats de la composition chimique élémentaire réalisée par spectrométrie de fluorescence X sont présentés dans le **tableau 4.5**. Le dépôt échantillonné du séparateur du gaz « Dééthaniseur » a une composition en sodium de 32.49 % et de chlore 35.18%, ce qui confirme les résultats obtenus par DRX avec la présence d'halite (NaCl) comme composé majoritaire dans le dépôt. On note également la présence de fer à 19.44 % par projection avec les résultats de DRX, ce qui correspond à la formation d'un dépôt d'oxyde de fer de type magnétite (Fe_3O_4). En outre, le dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats « Débutaniseur » est principalement constitué de fer à 87.83% sous forme d'oxyde de fer Fe_3O_4 et d'oxy-hydroxyde de fer goethite ($\alpha\text{-FeO(OH)}$) en accord aux résultats du DRX.

Tableau 4.5 : Résultats des compositions chimiques de l'unité 3 exprimés par FRX en pourcentage massique (%).

Désignation	Na (%)	Al (%)	Si (%)	S (%)	Ca (%)	Mn (%)	Fe (%)	Cl (%)	Autres éléments (%)
Dééthaniseur	32.49	0.11	0.28	0.71	8.36	0.38	19.44	35.18	3.267
Débutaniseur	<0.01	0.10	0.55	1.25	0.16	0.41	87.83	0.21	2.62

Discussion

Conformément aux résultats des études minéralogiques et de compositions, le dépôt particulaire initial est composé principalement de sels de source liée au gisement (CaCO_3 , NaCl , SiO_2 , Al_2O_3) avec l'apparition de traces de disulfure de fer de type pyrite (FeS_2), provenant de la roche ou dû vraisemblablement à la corrosion microbienne dans l'eau de formation. De même, la teneur en soufre augmente de tête de puits au débutaniseur. Contrairement à celle du calcium qui diminue nettement. Le fluide qui a subi un traitement de déshydratation sur un tamis moléculaire « zéolithe 4A » est accompagné de la formation d'un nouvel oxyde de fer. Cette formation est probablement due à l'oxydation du fer. Après l'isolement de la fraction légère du gaz (méthane et éthane) lors de la stabilisation et du fractionnement, la formation d'oxydes de fer sous des formes variables a été observée : Fe_2O_3 , Fe_3O_4 . Le processus est accéléré par l'oxydation à des températures de $138,5^\circ\text{C}$ et 185°C respectivement. Les résultats obtenus par spectrométrie de fluorescence X et de la diffraction des rayons X confirment que les divers oxydes de fer sont les éléments majoritaires dans la composition de la poudre noire au niveau des sections de séparation, ainsi que la présence de sulfures de fer et de traces d'autres composés sur le site de production et de traitement du gaz et du GPL. Cette tendance à la présence continue dans la chaîne gazière de fer et de soufre simultanément et à la disparition du calcium confirme que la corrosion et la déposition chimique sont les principales sources de PN dans ces positions examinées.

4.4 Etude de la distribution de taille par granulométrie laser

Les mesures granulométriques des dépôts sont un des excellents indicateurs de la présence de la poudre noire générée au cours des étapes de traitement du gaz. Les résultats sont présentés sous forme d'histogrammes typiques. L'abscisse (X) indique le diamètre des grains en μm et l'ordonnée (Y) avec deux échelles. L'échelle de gauche est relative aux pourcentages (%) des fractions lues sur la courbe de fréquence ; l'échelle de droite indique le pourcentage cumulé (%) de la courbe cumulée (forme en « S »).

4.4.1 Unité 1

La courbe de fréquence du dépôt prélevé en tête de puits est homogène et unimodale avec une population de grains variant entre $4,47 \mu\text{m}$ et $592,38 \mu\text{m}$, la taille médiane des grains est de $73,27 \mu\text{m}$ avec une distribution plus large que dans les autres positions. Dans

les sections de traitement et de séparation du gaz/GPL/condensat. On a examiné deux positions, pour le dépôt récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur » la courbe de fréquence est hétérogène et plurimodale avec une population de grains de 1,72 μm à 678,50 μm et une taille médiane de 97,18 μm et la largeur de la distribution est de 2,80. Pour le dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats « Débutaniseur », la courbe de fréquence est hétérogène et bimodale, la population de grains varie de 1,51 μm à 592,38 μm avec une taille médiane de 103,73 μm . La largeur de la distribution est plus étroite avec une valeur de 2,44. Pour les deux échantillons des positions de séparation des gaz, les particules sont plus fines que dans le dépôt prélevé en tête de puits.

Les courbes de fréquences cumulées pour les dépôts montrent que le dépôt prélevé en tête de puits contient, principalement des particules fines par rapport à ceux à la position « Dééthaniseur » et « Débutaniseur » (**Figure 4.14**). Ceci est confirmé par les résultats de la taille médiane des grains présentés dans le tableau 4.6.

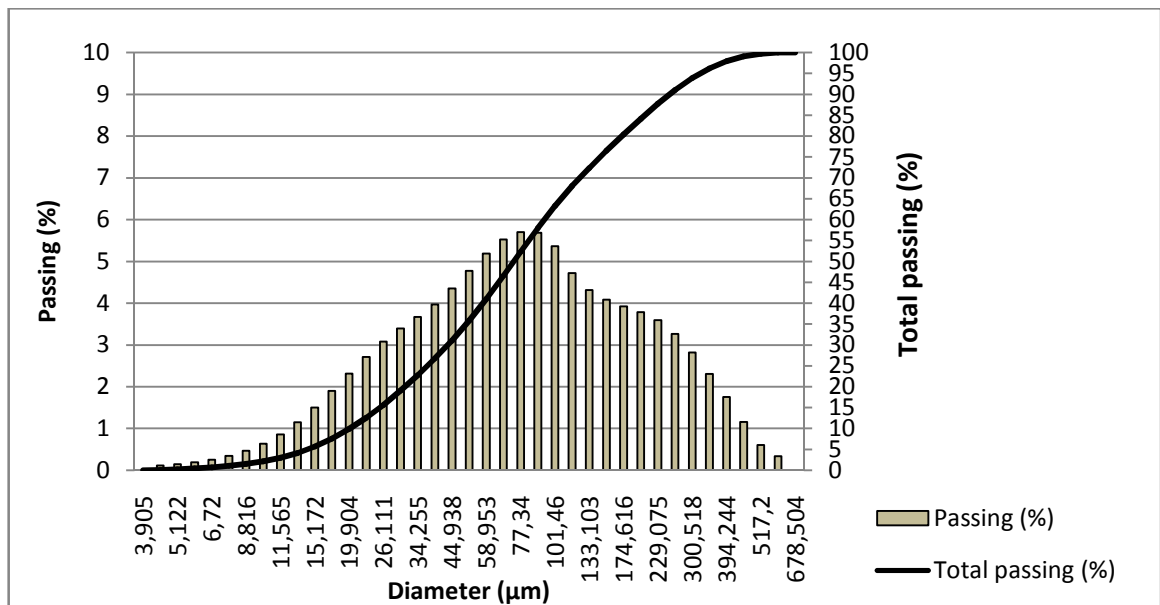


Figure 4.11: Histogramme de la distribution des différentes phases granulométriques de l'échantillon prélevé en tête de puits (Unité 1).

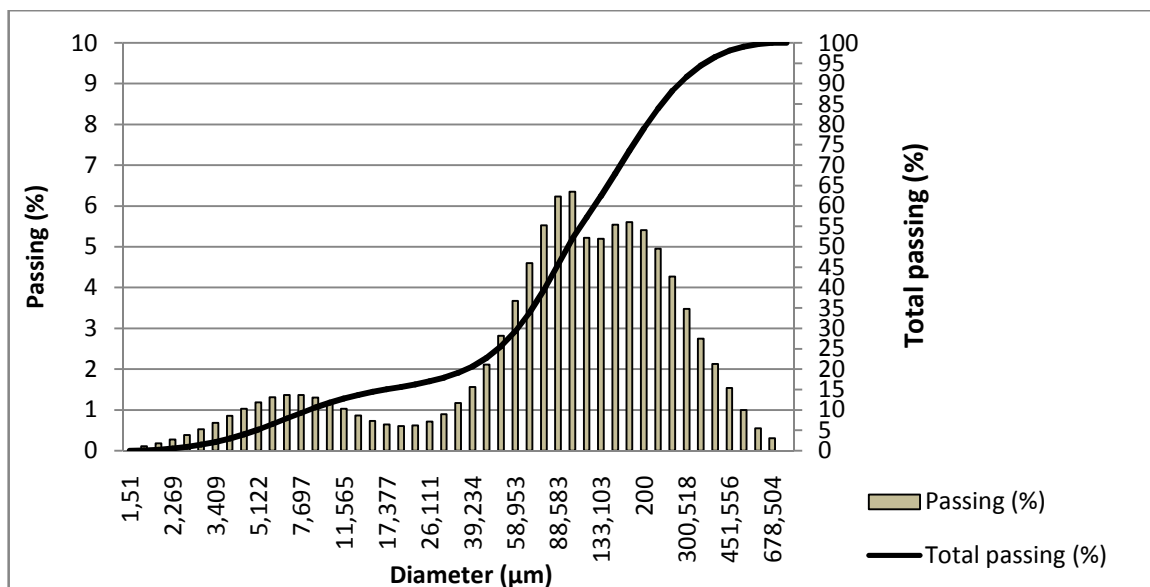


Figure 4.12: Histogramme de la distribution des différentes phases granulométriques de l'échantillon récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur» (Unité 1).

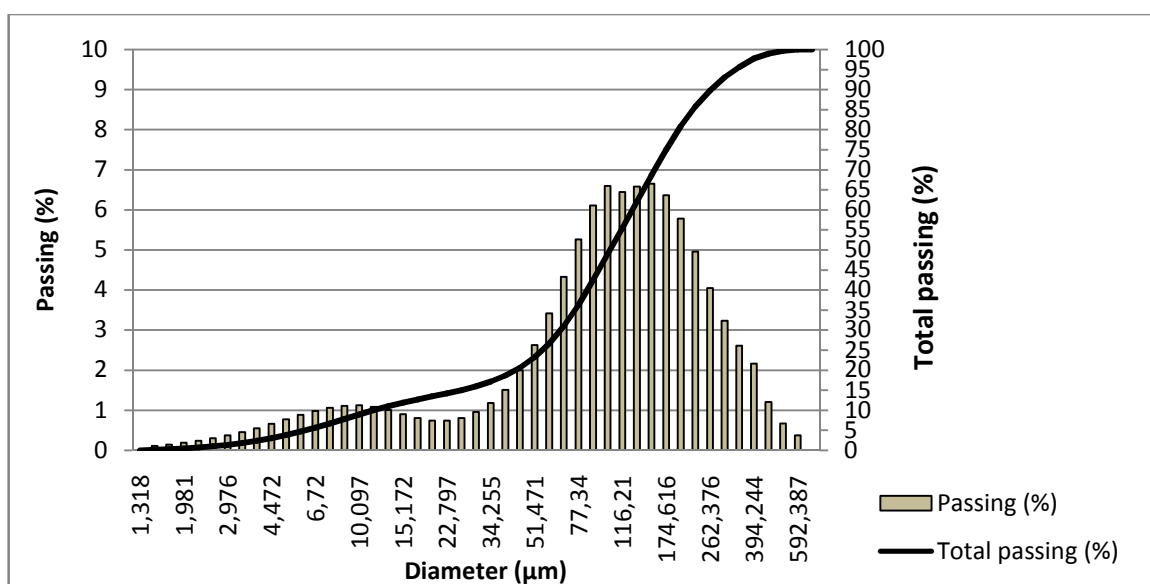


Figure 4.13: Histogramme de la distribution des différentes phases granulométriques de l'échantillon récupéré du séparateur GPL/condensats « Débutaniseur» (Unité 1).

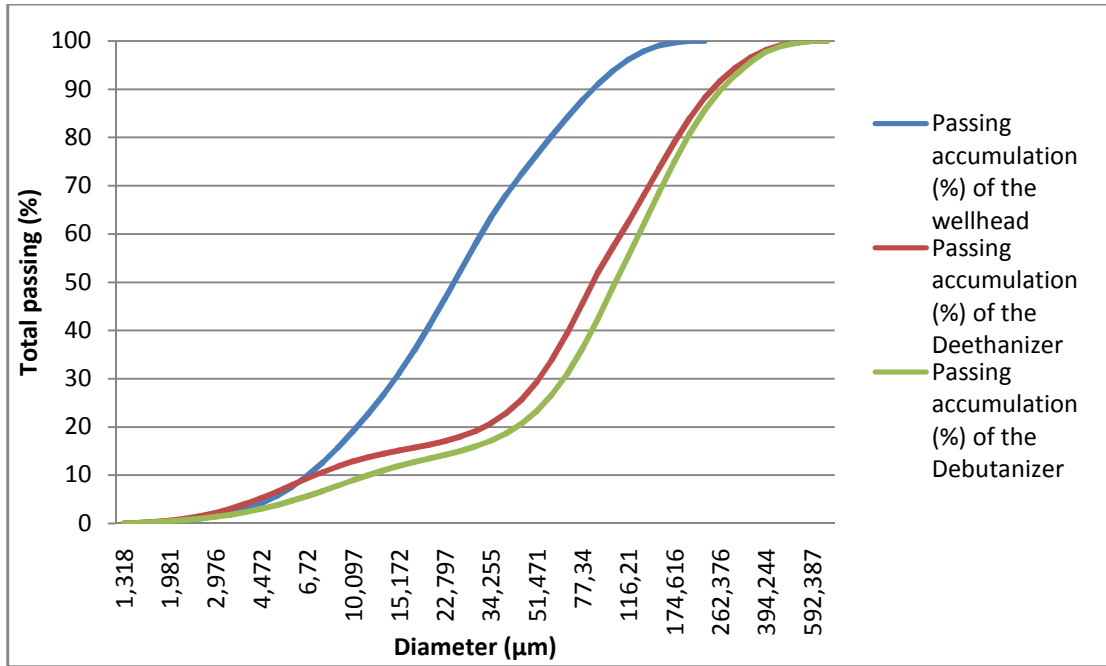


Figure 4.14: Les courbes de fréquences cumulées des trois dépôts (Unité 1).

Tableau 4.6 : Résultats de la distribution granulométrique des particules de la poudre noire (unité 1).

Position	Nature de la courbe de fréquence	Population de grains (μm)	Taille médiane(μm)	Span
Tête de puits	Homogène unimodal	4.47 à 592.38	73.27	3.16
Dééthaniseur	Hétérogène plurimodale	1.72 à 678.50	97.18	2.80
Débutaniseur	Hétérogène Bimodale	1.51 à 592.38	103.73	2.44

4.4.2 Unité 2

La courbe de fréquence du dépôt prélevé en tête de puits est hétérogène et bimodale avec une population de grains variant entre 0.87μm et 300.51μm, la taille médiane des grains est de 11.81μm avec une distribution plus large que dans les autres positions. En outre, le dépôt prélevé du traitement de gaz « Déshydratation » est hétérogène et plurimodale avec une population de grains variant entre 3.40μm et 394.24μm, la taille médiane des grains est de 32.39 μm et la largeur de la distribution est de 5.91.

Dans les sections de traitement et de séparation du gaz/GPL/condensat, deux positions de dépôts sont examinés, pour le dépôt récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur » la courbe de fréquence est hétérogène plurimodale avec une population de grains de $0.44\mu\text{m}$ et $344.20\mu\text{m}$ et une taille médiane de $27.39\mu\text{m}$ et la largeur de la distribution est plus étroite avec une valeur de 5.13. Pour le dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats « Débutaniseur », la courbe de fréquence est hétérogène et plurimodale, la population de grains varie de $0.17\mu\text{m}$ et $262.37\mu\text{m}$ avec une taille médiane de $7.18\mu\text{m}$. La largeur de la distribution est de 8.90. Pour les deux échantillons des positions dans la section de séparation des gaz et le dépôt prélevé en tête de puits, les particules sont plus fines que dans le dépôt prélevé de la colonne de déshydratation.

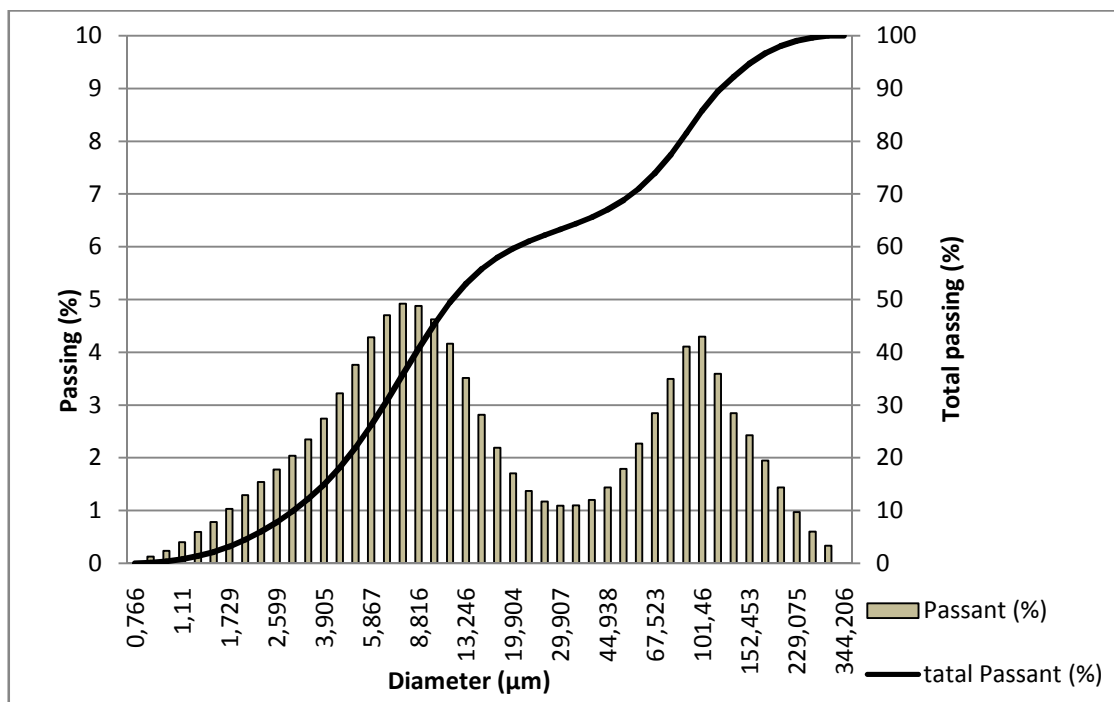


Figure 4.15: Histogramme de la distribution des différentes phases granulométriques de l'échantillon prélevé en tête de puits (Unité 2).

Les courbes de fréquences cumulées pour les dépôts montrent que le dépôt prélevé en tête de puits et le dépôt prélevé de la colonne de déshydratation contient principalement des particules fines par rapport à ceux des positions « Dééthaniseur » et « Débutaniseur », illustrées sur la **Figure 4.19**.

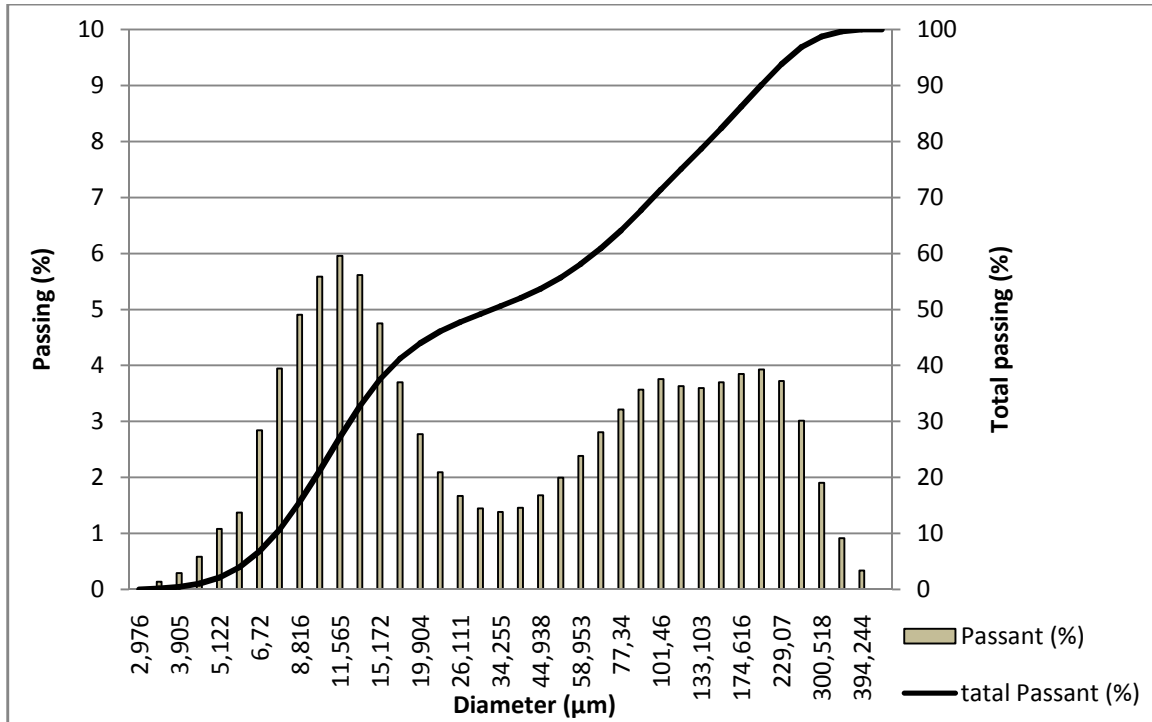


Figure 4.16: Histogramme de la distribution des différentes phases granulométriques de l'échantillon prélevé de la colonne de déshydratation (Unité 2).

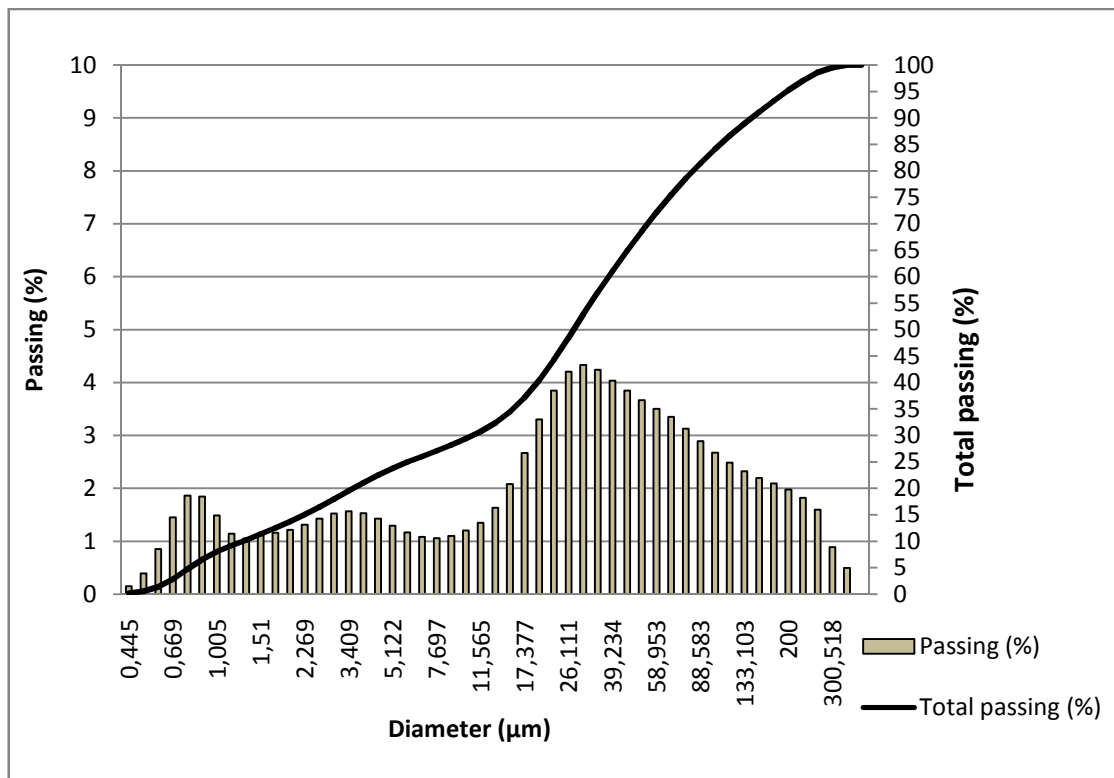


Figure 4.17: Histogramme de la distribution des différentes phases granulométriques de l'échantillon récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur » (Unité 2).

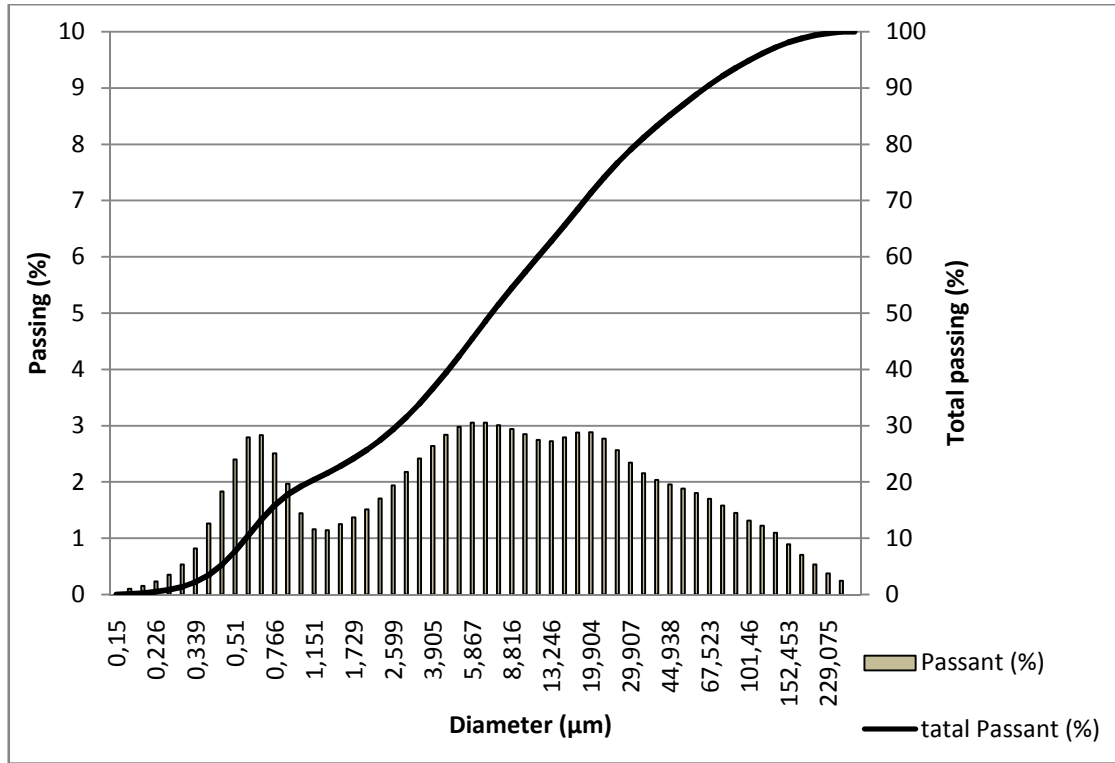


Figure 4.18: Histogramme de la distribution des différentes phases granulométriques de l'échantillon récupéré du séparateur GPL/condensats « Débutaniseur » (Unité 2).

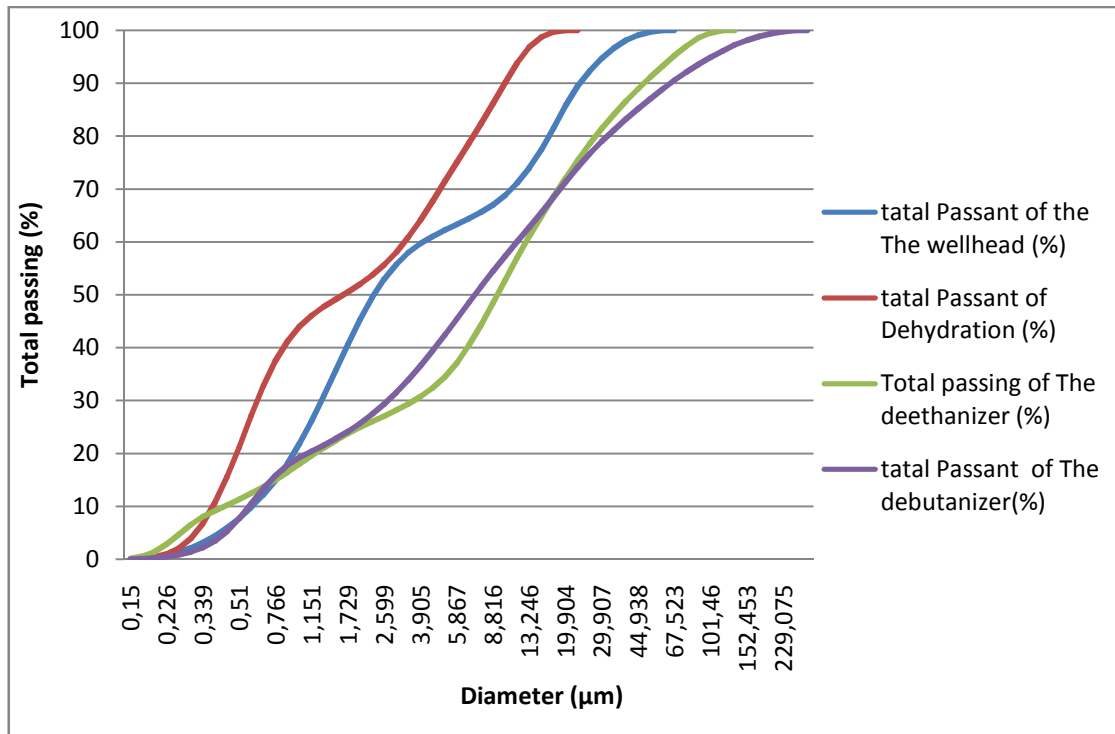


Figure 4.19: Les courbes de fréquences cumulées des quatre dépôts (unité 2).

Tableau 4.7 : Résultats de la distribution granulométrique des particules de la poudre noire (Unité 2).

Position	Nature de la courbe de fréquence	Population de grains (μm)	Taille médiane (μm)	Span
Tête de puits	Bimodale hétérogène	0.87 à 300.51	11.81	9.85
Déshydratation	Hétérogène plurimodale	3.40 à 394.24	32.39	5.91
Dééthaniseur	Hétérogène plurimodale	0.44 à 344.20	27.39	5.13
Débutaniseur	Hétérogène plurimodale	0.17 à 262.37	7.18	8.90

4.4.3 Unité 3

Dans les positions de traitement et de séparation du gaz/GPL/condensat. On a examiné deux positions, pour le dépôt récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur» la courbe de fréquence est hétérogène et bimodale avec une population de grains de $2.59\mu\text{m}$ et $344.20\mu\text{m}$ et une taille médiane de $23.97\mu\text{m}$ et la largeur de la distribution est de 5.96. Pour le dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats « Débutaniseur», la courbe de fréquence est hétérogène et plurimodale, la population de grains varie de $0.51\mu\text{m}$ et $174.61\mu\text{m}$ avec une taille médiane de $9.57\mu\text{m}$. La largeur de la distribution est plus étroite avec une valeur de 4.86.

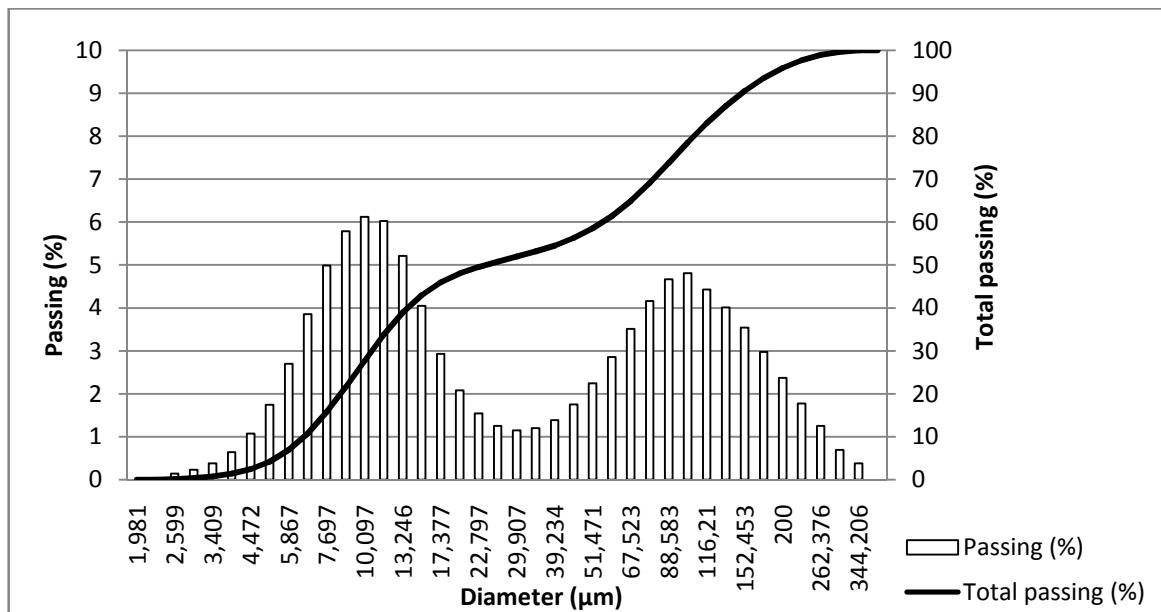


Figure 4.20: Histogramme de la distribution des différentes phases granulométriques de l'échantillon récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur» (Unité 3).

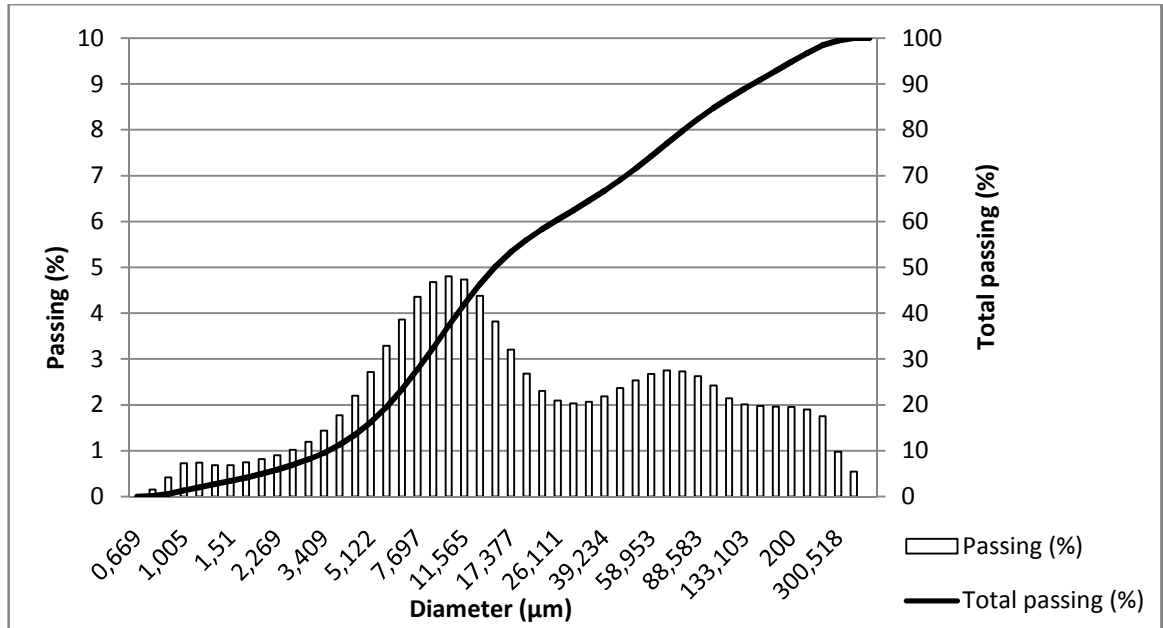


Figure 4.21: Histogramme de la distribution des différentes phases granulométriques de l'échantillon récupéré du séparateur GPL/condensats « Débutaniseur» (Unité 3).

Les courbes de fréquences cumulées pour les dépôts montrent que le dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats « Débutaniseur» contient principalement des particules fines par rapport à celles du dépôt récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur» (**Figure 4.22**). Ceci est confirmé par les résultats de la taille médiane des grains présentés dans le **tableau 4.8**.

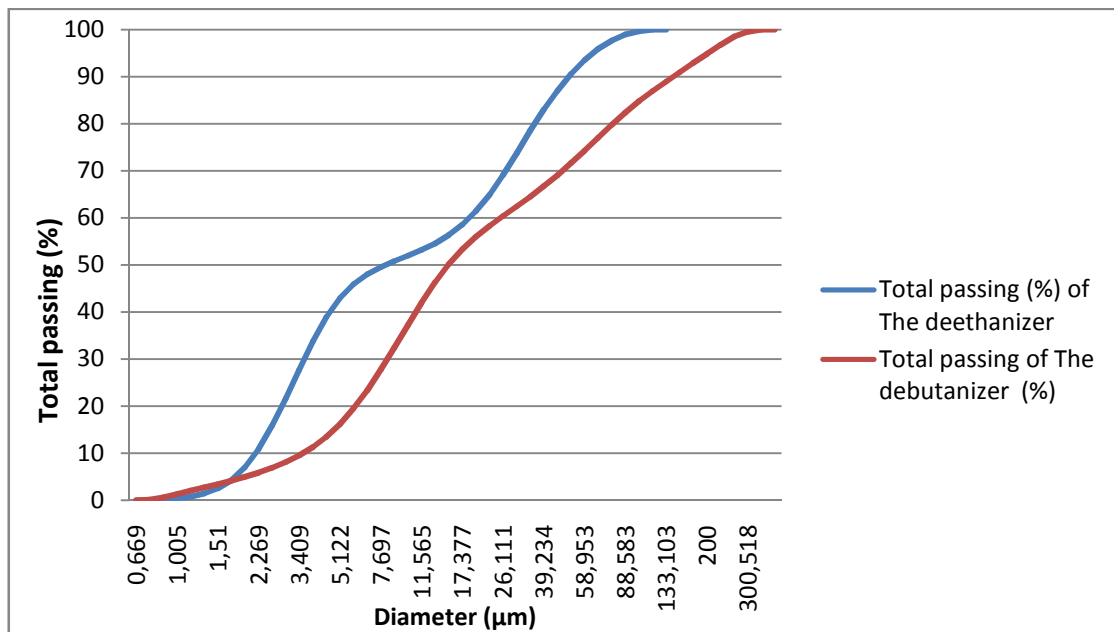


Figure 4.22: Les courbes de fréquences cumulées de deux dépôts (Unité 3).

Tableau 4.8 : Résultats de la distribution granulométrique des particules de la poudre noire (unité 3).

Position	Nature de la courbe de fréquence	Population de grains (μm)	Taille médiane (μm)	Span
Dééthaniseur	Hétérogène Bimodale	2.59 μm à 344.20 μm	23.97	5.96
Débutaniseur	Hétérogène plurimodale	0.51 μm à 174.61 μm	9.57	4.86

Discussion

Les résultats de l'analyse granulométrique montrent que les tailles des particules des oxydes de fer, tels que la magnétite et l'hématite sont plus petites que les celles des sels, tels que CaCO_3 et NaCl . Ces résultats sont en accord avec ceux soulignés dans la littérature [124]. Les résultats de l'étude de distribution et de contamination donnent une idée claire relative aux modes de transport des particules de poudre noire et de leur milieu de dépôt. Ils peuvent servir à planifier des solutions appropriées de réduction de l'entraînement des particules, impliquant une séparation par taille granulométrique telle que les prévisions de dimensions sélectives des filtres à cartouches.

4.5 Etude de la morphologie par microscope MEB/EDX

L'apparence ou la morphologie des particules de poudre noire recueillies au cours du processus de traitement et production du gaz/GPL a été évaluée qualitativement par microscopie électronique à balayage (MEB). Pour une compréhension quantitative précise des éléments, l'étude a été complétée par une analyse à l'aide de la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX). Les études MEB/EDX des particules de poudre noire révèlent différentes structures morphologiques.

4.5.1 Unité 1

Les particules du dépôt prélevé en tête de puits (**Figure 4.23**) ont une structure cubique avec un grand nombre de grains d'une taille comprise entre $8\mu\text{m}$ et $14\mu\text{m}$ qui sont fusionnés pour former des agrégats de forme aléatoire. **Khan et al [125]** ont étudié la poudre noire trouvée dans les pipelines de gaz de vente. Leurs analyses MEB/EDX ont

établi qu'une variation se manifeste dans la distribution des tailles et dans les formes des échantillons étudiés. De même, la plupart des particules de PN sont agglomérées [125]. Le spectre EDX (**Figure 4.23**) confirme les résultats obtenus par DRX, avec l'abondance des éléments sodium et chlore, indiquant la présence de NaCl ainsi que de calcium, de carbone, d'oxygène (CaCO_3) et de silicium (SiO_2).

Le dépôt prélevé du traitement de gaz « Déshydratation » (**Figure 4.24**) est constitué de grains en forme de bâtonnets (aiguilles), montrant également la présence d'aspect «cotonneux». Le spectre obtenu par EDX montre la présence de silicium, d'oxygène et de carbone, confirmant la présence de SiO_2 et de CaCO_3 (Ca, 0,64 %), ainsi que la présence de Fe (1,89 %), sous forme d'oxy-hydroxyde de fer, par rapport aux résultats de la DRX.

L'échantillon récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur» (**Figure 4.25**) est constitué d'un grand nombre de petits grains d'environ $1\mu\text{m}$ qui sont soudés les uns aux autres pour former des agrégats, présentant également de nombreux interstices. Ces grains sont arrondis (globulaires) avec les particules présentes sous forme de parallélogramme ou de parallélépipède. Le spectre obtenu par EDX montre des pics de fer (46,74 %) et d'oxygène (43,44 %), impliquant la présence d'oxydes de fer déjà visibles dans les résultats DRX. Nous avons également noté, la présence d'autres éléments tels que le soufre (qui peut être du soufre élémentaire, de l'oxyde de soufre ou du sulfure de fer), le silicium (SiO_2), le carbone (4,73 %) et des traces d'aluminium (0,93 %).

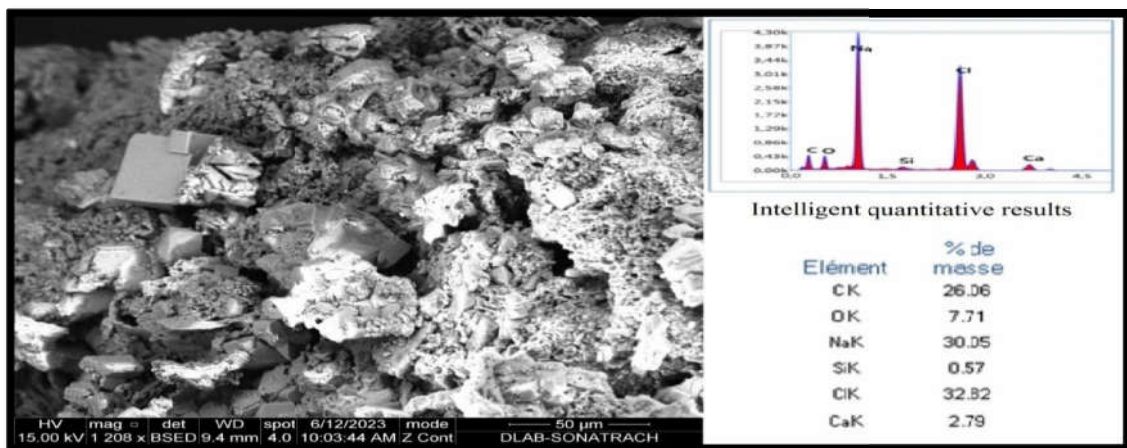


Figure 4.23: Photomicrographies MEB-EDX du dépôt prélevé en tête de puits (les particules varient de $50\mu\text{m}$ à un grossissement de 1208x) (Unité 1).

L'image de l'échantillon récupéré du séparateur GPL/condensats « Débutaniseur » est présentée sur la **figure 4.26**. Les particules ont une structure lamellaire, et forment progressivement une chaîne, qui semble être une roche poreuse. En outre, on peut voir des grains de forme arrondie. Le spectre EDX montre des pics de fer (63,88 %) et d'oxygène (28,56 %), ce qui confirme l'existence d'oxydes de fer, ainsi que de sulfure de fer avec un pourcentage de soufre de 3,44%. Ces résultats sont cohérents avec ceux de DRX. Les traces d'autres éléments, calcium, sodium, silicium et chlore, corroborent avec ceux trouvés par celles élucidées à partir des résultats du XRF. L'apparition de ces éléments est attribuée à la présence des impuretés et des compositions secondaires signe d'une contamination.

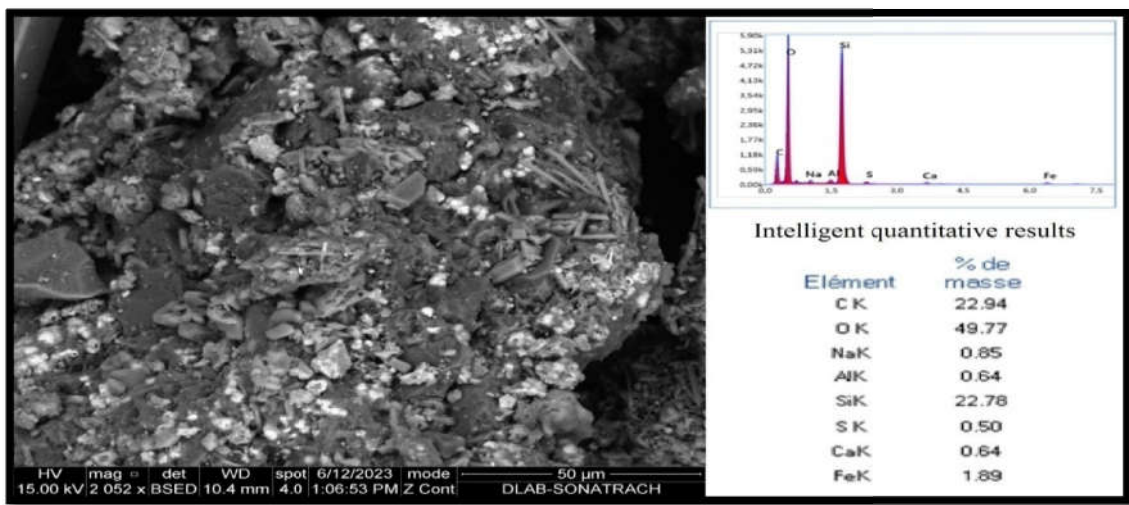


Figure 4.24: Photomicrographies MEB-EDX du dépôt prélevé du traitement de gaz « Déshydratation » (les particules varient de 50µm à un grossissement de 2052x) (unité 1).

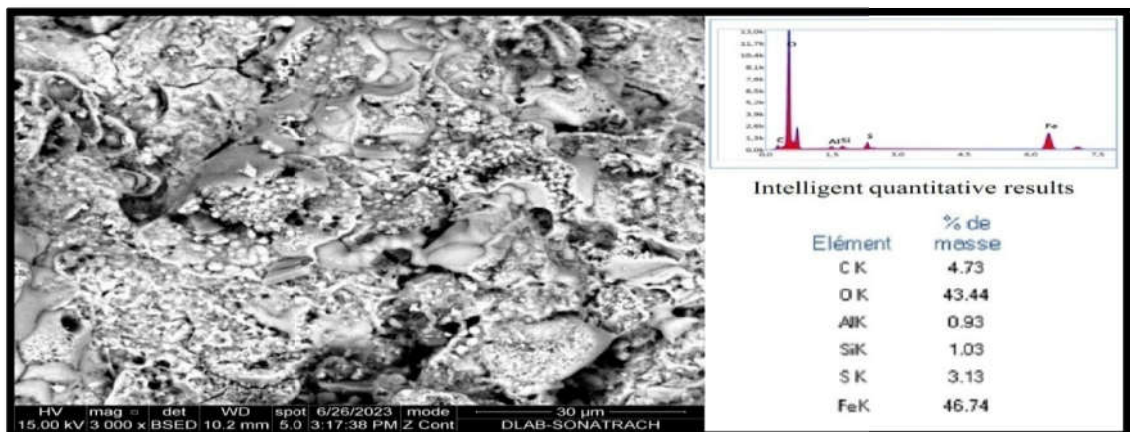


Figure 4.25: Photomicrographies MEB-EDX de dépôts récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur » (les particules varient de 30µm à un grossissement de 3000x) (Unité 1).

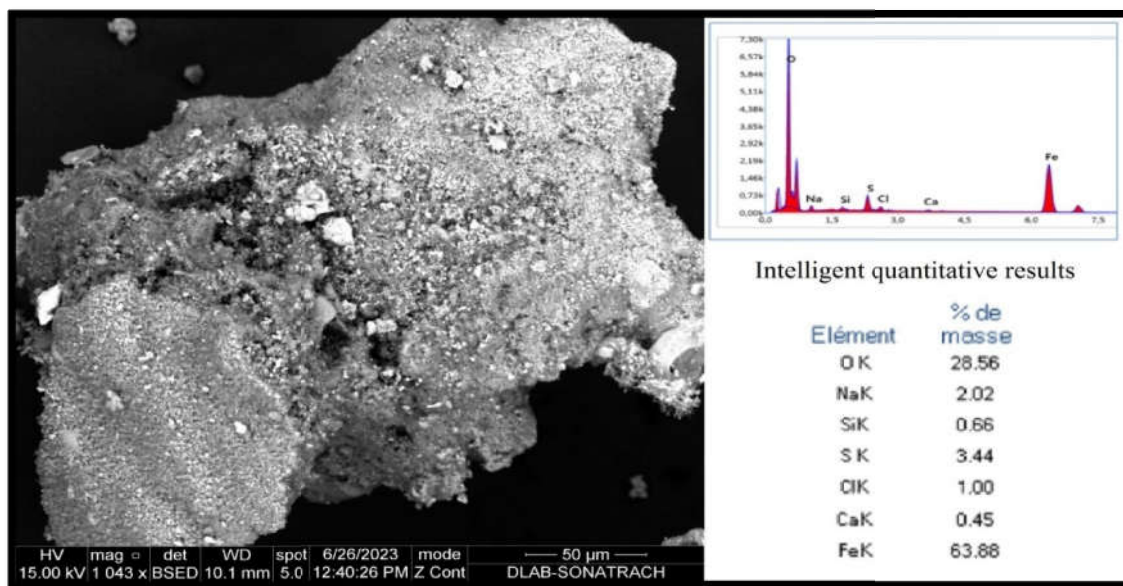


Figure 4.26: Photomicrographies MEB-EDX du dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats « Débutaniseur » (les particules vont de 50 µm à un grossissement de 1043x) (Unité 1).

4.5.2 Unité 2

L'échantillon prélevé en tête de puits (**Figure 4.27**) est constitué de grains de forme arrondis (globulaires) qui sont soudés les uns aux autres. Le spectre obtenu par EDX montre des pics de fer (51.22%), d'oxygène (38.09 %) et du carbone (7.56%), impliquant la présence d'oxydes de fer et carbonate de fer déjà visibles dans les résultats DRX. Nous avons également noté la présence d'autres éléments tels que le calcium (2.33%) incluant la présence de la calcite, ainsi des traces de silicium avec 0.79% (SiO_2).

Les particules du dépôt prélevé du traitement de gaz « Déshydratation » (**Figure 4.28**) ont une forme cubique soulignant la nature de la structure zéolithique avec un grand nombre de grains d'une taille comprise entre 4.54 et 11.8 µm qui sont accumulés pour former des agrégats de forme aléatoire. Le spectre EDX (Figure 4.28), confirme les résultats DRX avec l'abondance des éléments fer 42.64%, oxygène 15.94% et soufre 9.28%, indiquant la présence de Fe_3O_4 et FeS , ainsi que de sodium (6.27%), aluminium (8.81%) et silicium (8.17%), impliquant la présence des poussières zéolithique de tamis moléculaires. En plus, de la présence du carbone avec un pourcentage de 8.89% lié à la présence de traces de dépôts organiques ou de traces de coke formé avec les faibles sites du tamis de déshydratation.

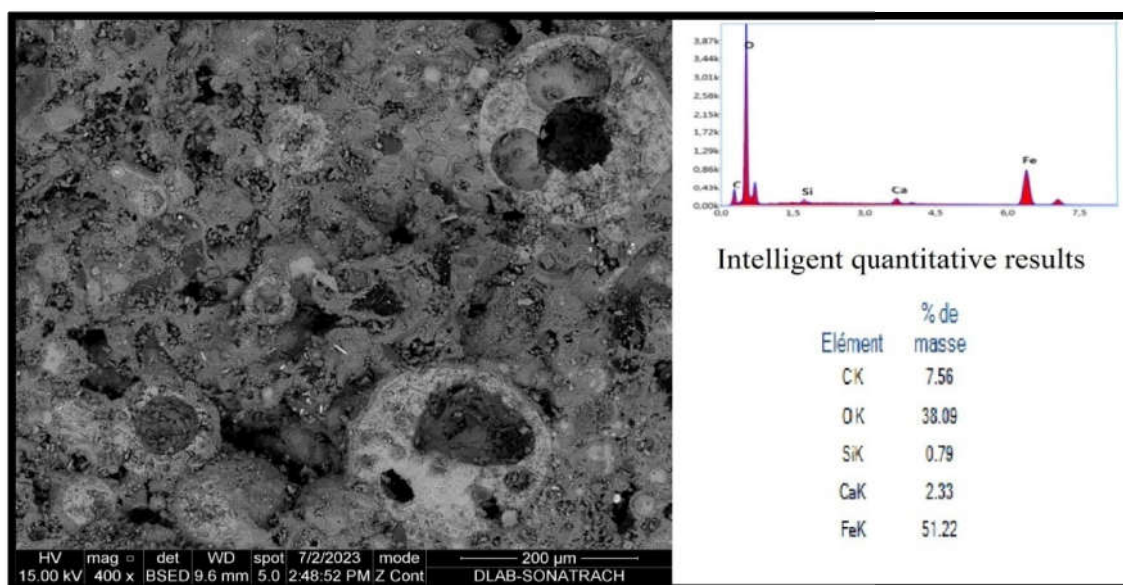


Figure 4.27: Photomicrographies MEB-EDX du dépôt prélevé en tête de puits (les particules varient de 200µm à un grossissement de 400x) (Unité 2).

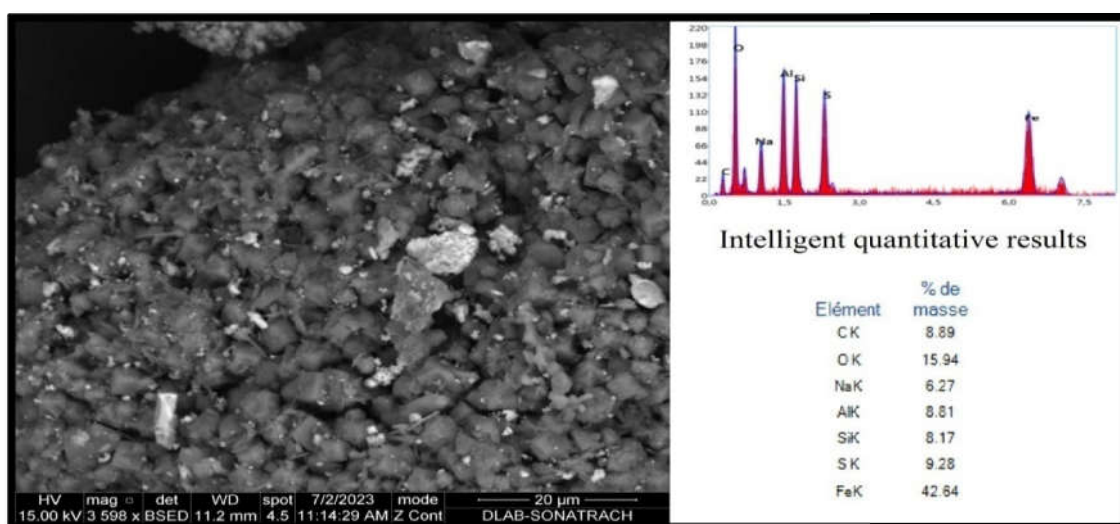


Figure 4.28: Photomicrographies MEB-EDX du dépôt prélevé du traitement de gaz « Déshydratation » (les particules varient de 20µm à un grossissement de 3598x) (Unité 2).

L'image de l'échantillon récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur » est présentée dans la **figure 4.29**. Les particules ont une structure lamellaire et forment progressivement une chaîne, signe d'une roche poreuse. Le spectre EDX représente des pics de fer (62.64 %) et d'oxygène (26.59 %), qui confirment, l'existence d'oxydes de fer. Ce résultats est cohérent à ceux ressortis des caractérisations DRX. Ainsi la présence de sulfure de fer avec un pourcentage important du soufre (3,44%) et des traces d'autres éléments, aluminium, sodium, silicium, magnésium et chlore, corroborent avec les résultats du FRX.

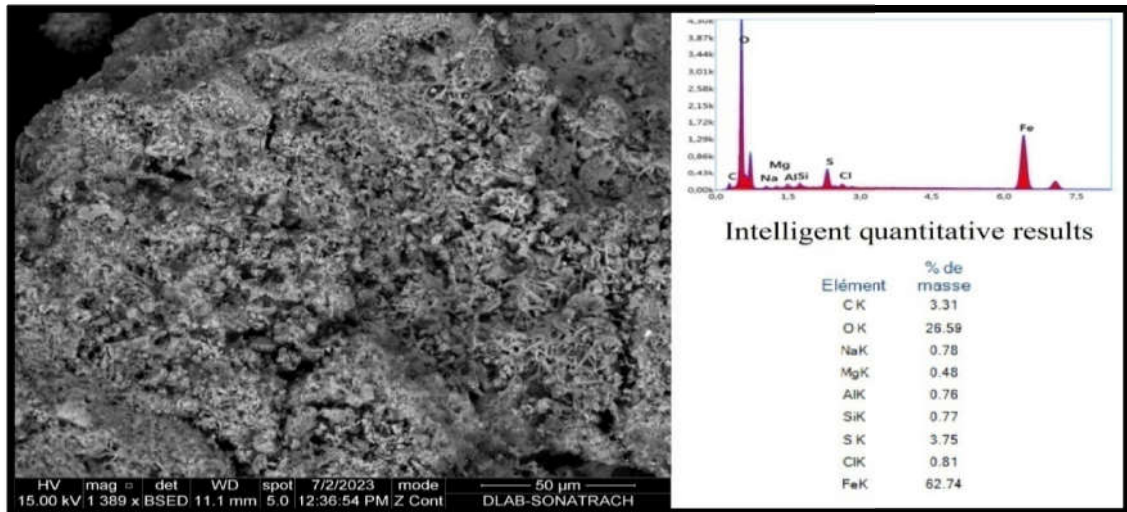


Figure 4.29: Photomicrographies MEB-EDX de dépôts récupérés du séparateur du gaz « Dééthaniseur » (les particules varient de 50 µm à un grossissement de 1389x) (Unité 2).

Les particules du dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats « Débutaniseur » (figure 4.30) ont une structure lamellaire et forment progressivement de même que les précédents, une chaîne significative d'une roche poreuse. Le spectre obtenu par EDX montre la présence de fer 52.57 %, sous forme d'oxyde de fer, ainsi que des traces de silicium 0.74% (SiO_2), soufre 0.84%, chlore 1.72%, calcium 0.57% et du carbone avec un pourcentage important de 7.53%.

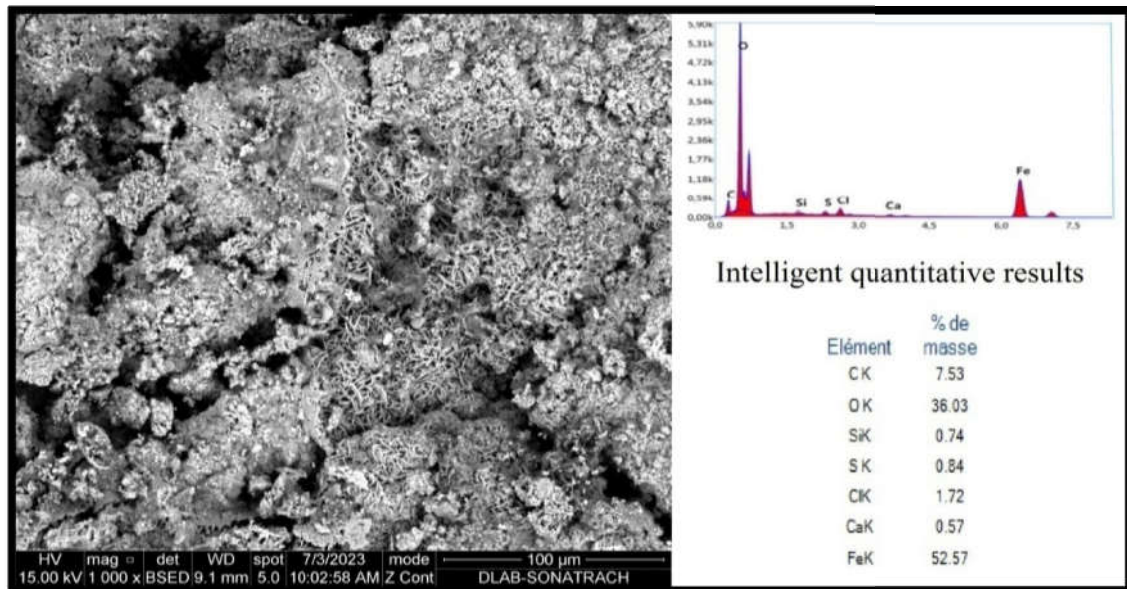


Figure 4.30: Photomicrographies MEB-EDX du dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats « Débutaniseur » (les particules vont de 100 µm à un grossissement de 1000x) (Unité 2).

4.5.3 Unité 3

Les particules du dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats « Débutaniseur» (**figure 4.31**) ont une structure lamellaire. Elles forment progressivement une chaîne (roche poreuse). Le spectre EDX montrent des pics de fer (77.24 %) et d'oxygène (15.60 %), et confirment l'existence d'oxydes de fer, ces résultats sont cohérents avec ceux de DRX. En outre, la présence de sulfure de fer est éventuelle, en se basant sur le pourcentage important du soufre (3,39%). Aussi des traces d'autres éléments mercure, silicium et chlore sont observés.

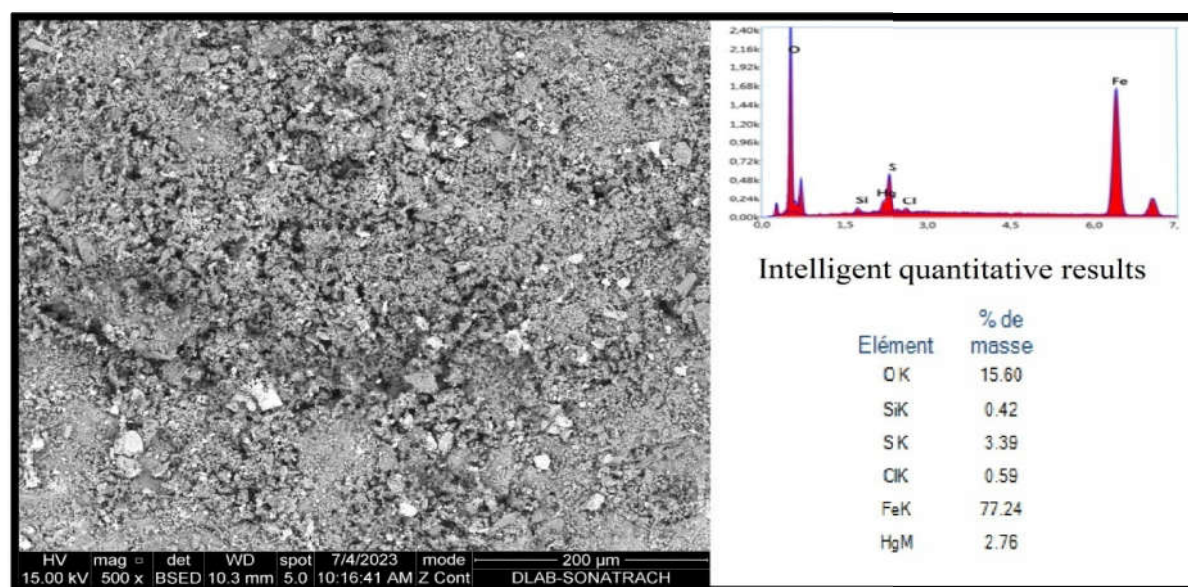


Figure 4.31: Photomicrographies MEB-EDX du dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats « Débutaniseur» (les particules vont de 200µm à un grossissement de 500x) (Unité 3).

En somme, la quasi-similarité de la morphologie des particules a été élucidée par des formes sphériques et lamellaires qui représentent des oxydes de fer et des oxy-hydroxydes de fer qui sont les formes majoritaires de la poudre noire. Les oxydes de fer sont principalement associés à des silicates (quartz), de la pyrite et des sels.

4.6 Caractérisation structurale des dépôts par Spectroscopie Raman

Les spectres Raman peuvent aboutir à des détails plus approfondis de la structure cristalline des écailles formées, qui n'est pas aisément accessible par d'autres techniques. La spectroscopie Raman peut être utilisée pour étudier certains phénomènes habituellement observés dans de nombreux matériaux qui ne sont généralement pas détectés par IR ou DRX [126,127]. Dans cette étude, la spectroscopie Raman a été utilisée pour caractériser les différents dépôts de BP prélevée des 03 Unités étudiées. Cette technique est connue décisive pour différencier les variétés des oxydes métalliques qui se forment dans un même environnement. Bien que peu d'études ont été dédiées à la caractérisation des dépôts de poudre noire par spectroscopie Raman dans les activités gazières.

4.6.1 Unité 1

Le spectre Raman du dépôt prélevé en tête de puits est illustré sur la **figure 4.32**. Avec une ligne laser d'excitation de 532 nm, il présente une bande Raman forte située à 474cm^{-1} due à l'étirement symétrique de (Si-O-Si), correspondant à une bande Raman plus prononcée à 462cm^{-1} [128,129]. Une autre bande de haute fréquence de faible intensité de la calcite se situe à 1083cm^{-1} . Les études antérieures ont notamment démontré que le pic caractéristique de la calcite se situe à 1085cm^{-1} [130]. Pour une ligne d'excitation laser de 785 nm, le spectre Raman est illustré sur la **figure 4.33**. Le pic le plus intense est situé à 1088cm^{-1} [131], correspondant aux ions (CO_3^{2-}). La gamme des basses fréquences comprend de nombreuses particules. Une bande d'halite NaCl à 172cm^{-1} , 286cm^{-1} [132] et 339cm^{-1} [132,133]), et une autre bande à 206cm^{-1} de quartz SiO_2 [126]. A 346cm^{-1} un pic représentant la pyrite FeS_2 [134]. Le pic positionné à 380cm^{-1} [135] appartient au substrat d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 . Dans le cas d'une ligne d'excitation laser de 532 nm, le pic le plus intense se situe à 474cm^{-1} démontrant que le quartz SiO_2 est le plus concentré. Contrairement, dans le cas de la ligne d'excitation laser de 785 nm, le pic le plus intense est situé à 1088cm^{-1} , ce qui indique que la calcite CaCO_3 est la molécule la plus concentrée. Cependant, en comparant les intensités de chaque molécule, on peut conclure que la calcite est la molécule la plus concentrée dans le dépôt prélevé en tête de puits.

Le spectre Raman du dépôt prélevé du traitement de gaz « Déshydratation » est illustré sur la **figure 4.34**, avec une ligne d'excitation laser à 532 nm. Une large bande due au faible degré de cristallinité de la lépidocrocite ($\gamma\text{-FeO(OH)}$) avec une forte intensité à la position 1310cm^{-1} [136-138]), un pic de moindre intensité avec une large bande

de γ -FeO(OH) est également présent à 650cm^{-1} [136-138]. Une sorte d'oxy-hydroxyde de fer est présente dans le spectre à la position 240cm^{-1} signalée comme étant de la goethite [136, 137, 139]. Le Quartz à 462cm^{-1} correspondant à l'étirement symétrique (Si-O-Si) [127,128] et à 262cm^{-1} [140]. Les spectres de l'oxyde d'aluminium sont situés à environ 406cm^{-1} [135], ce pic peut également être attribué à l'hématite Fe_2O_3 [140]. D'autres pics peuvent également être attribués à l'hématite à 221cm^{-1} , 222cm^{-1} , 494cm^{-1} et 607cm^{-1} [141]. Ceci indique clairement la présence d'hématite. Un pic à 288cm^{-1} [132] implique la présence d'halite (NaCl). Pour une ligne d'excitation laser de 785 nm, le spectre Raman est montré sur la **figure 4.35**. Les bandes à 218cm^{-1} , 391cm^{-1} et 1164cm^{-1} indiquent clairement la présence de quartz SiO_2 . Les oxy-hydroxydes de fer sous forme de goethite sont représentés par les pics à 290cm^{-1} , 993cm^{-1} et 1251cm^{-1} [136, 137, 139]. Le pic correspondant à la lépidocrocite est à 1309cm^{-1} [136-137]) et celui de la maghémite est à 401cm^{-1} [139]. Le pic singlet à 1083cm^{-1} pour la calcite correspond au mode d'étirement symétrique de l'ion carbonate. On peut observer une cohérence claire entre les résultats des spectres Raman et ceux des analyses DRX, FRX et EDX.

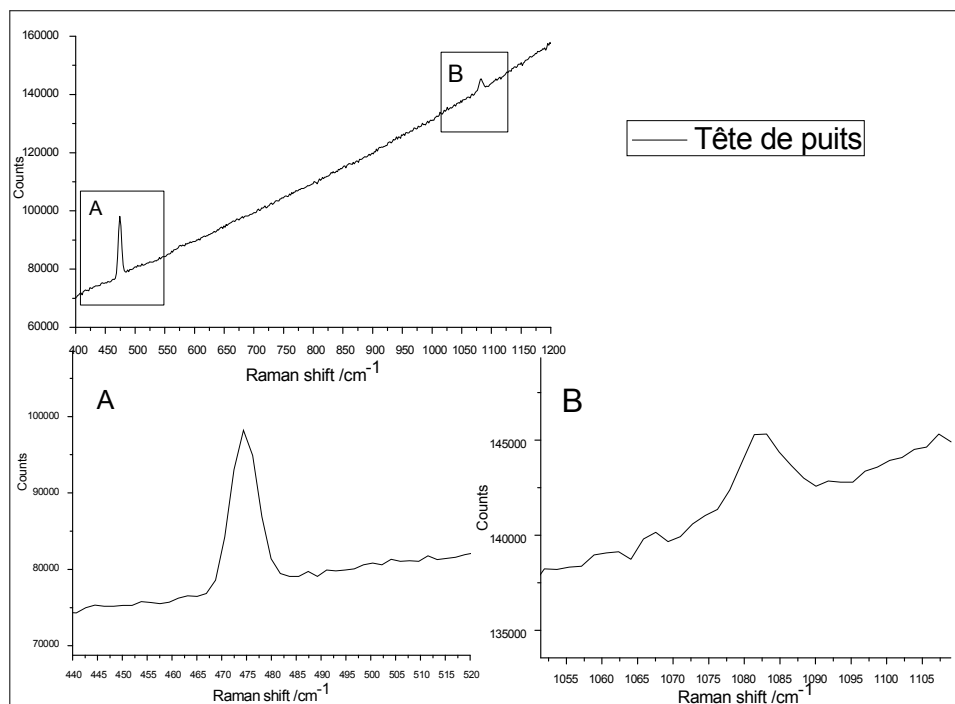


Figure 4.32: Spectre Raman du dépôt prélevé en tête de puits obtenu avec un laser incident de 532nm, avec agrandissement à deux endroits (A et B) dans deux ondes différentes (Unité 1).

Les spectres Raman du dépôt récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur » sont illustrés sur la **figure 4.36**. La ligne d'excitation est de 532 nm. Pour les oxydes de fer, la présence de magnétite à 473 cm^{-1} , 477 cm^{-1} [142] suggère un mode de vibration (Fe-O) dans Fe_3O_4 . Les bandes Raman à 219 cm^{-1} , 292 cm^{-1} et à 406 cm^{-1} [142] indiquent la présence d'hématite Fe_2O_3 . Les oxy-hydroxydes de fer, la bande signalée de la goethite sont à 240 cm^{-1} et à 305 cm^{-1} [136, 137, 139]. Le pic de la lépidocrocite est situé à 1307 cm^{-1} [136-138] avec une faible cristallinité due à la largeur du pic. Les bandes faibles du quartz sont situées à 257 cm^{-1} et 397 cm^{-1} [140].

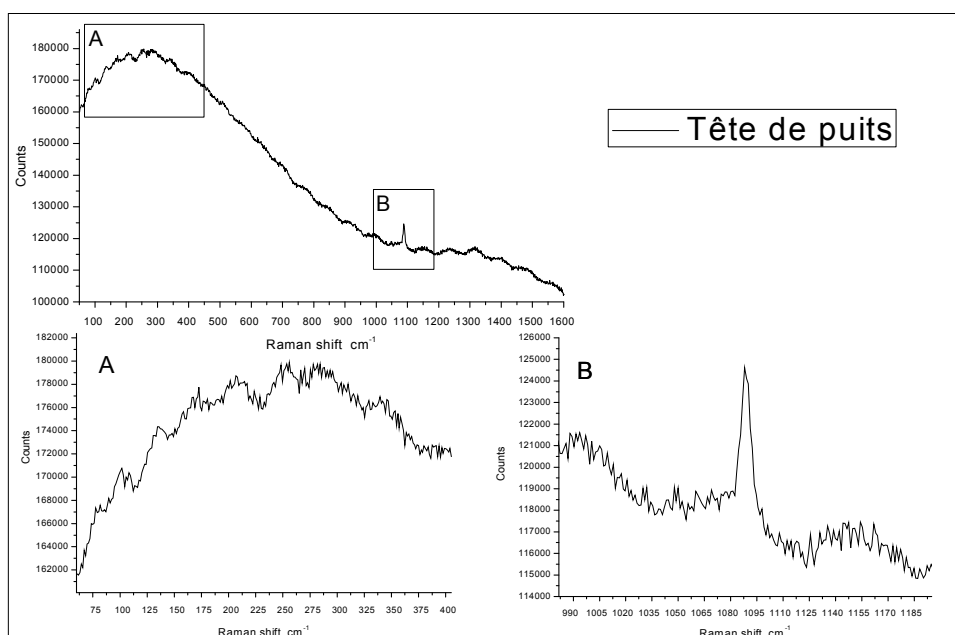


Figure 4.33: Spectre Raman du dépôt prélevé en tête de puits obtenu avec un laser incident de 785nm, avec agrandissement à deux endroits (A et B) dans deux ondes différentes (unité 1).

Pour la ligne 785 nm, le spectre Raman du dépôt récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur » est représenté sur la **figure 4.37**. Les bandes Raman caractéristiques des oxydes de fer sont observées à 406 cm^{-1} pour l'hématite [140] et à 674 cm^{-1} et 672 cm^{-1} [142] pour la magnétite. Des bandes Raman caractéristiques des oxy-hydroxydes de fer sont détectées à 298 cm^{-1} , 550 cm^{-1} et 688 cm^{-1} [136, 137, 139] pour la goethite et à 521 cm^{-1} et 1305 cm^{-1} [136-138] pour la lépidocrocite. Des traces de quartz sont clairement visibles par le pic de faible intensité présent à 356 cm^{-1} [140]. Ces résultats démontrent que les oxydes et oxy-hydroxydes de fer sont les espèces majoritaires dans le dépôt étudié.

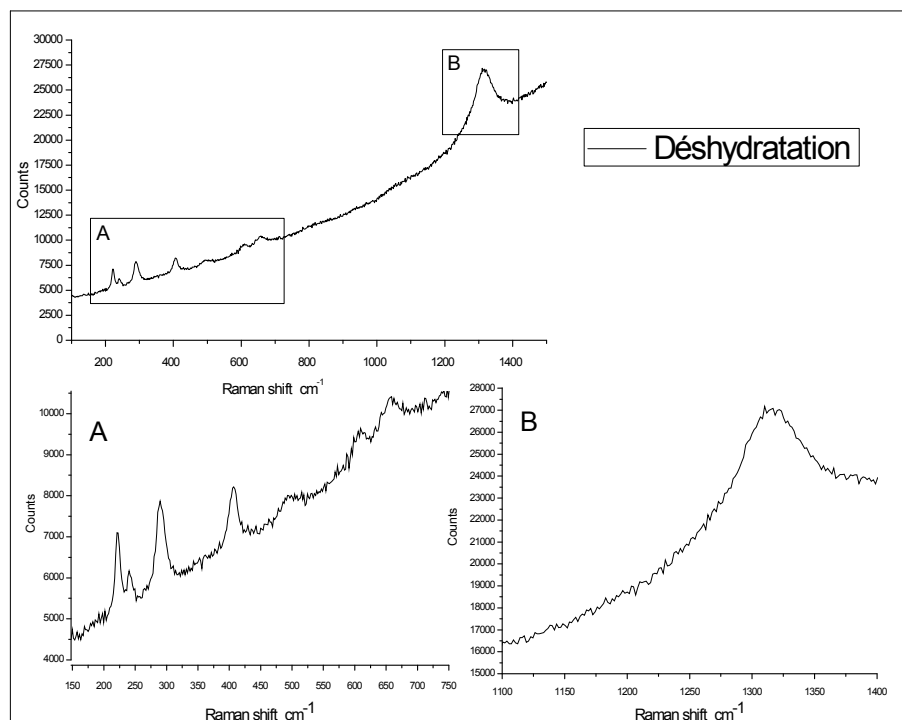


Figure 4.35: Spectre Raman du dépôt prélevé du traitement de gaz « Déshydratation » obtenu avec un laser incident de 532nm, avec agrandissement à deux endroits (A et B) dans deux ondes différentes (Unité 1).

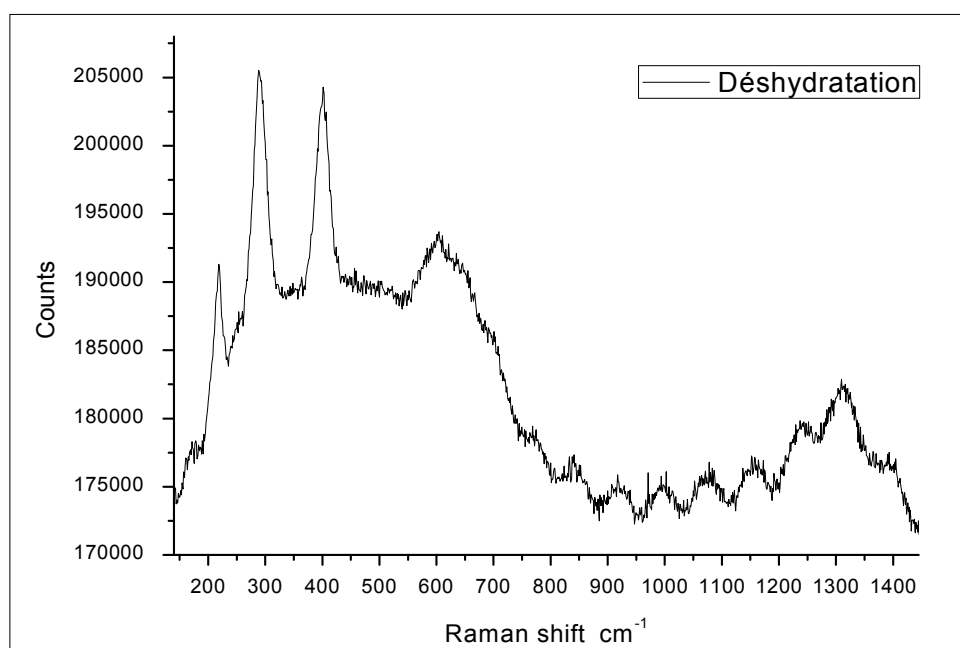


Figure 4.35: Spectre Raman du dépôt prélevé du traitement de gaz « Déshydratation » obtenu avec un laser incident de 785nm (Unité 1).

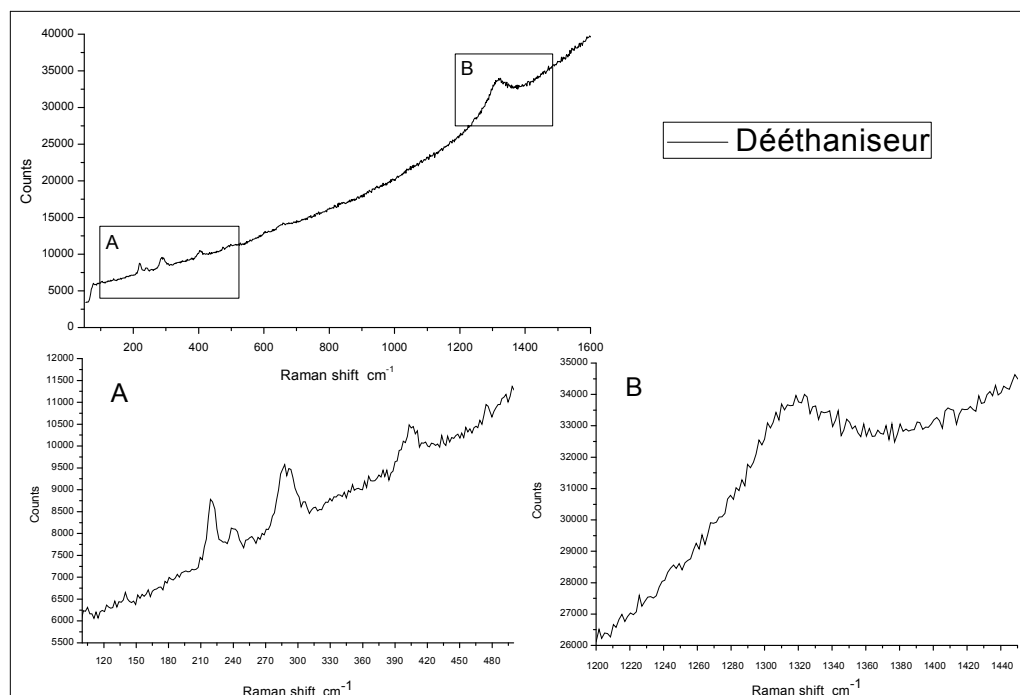


Figure 4.36: Spectre Raman du dépôt récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur » obtenu avec un laser incident de 532nm, avec agrandissement à deux endroits (A et B) dans deux ondes différentes (Unité1).

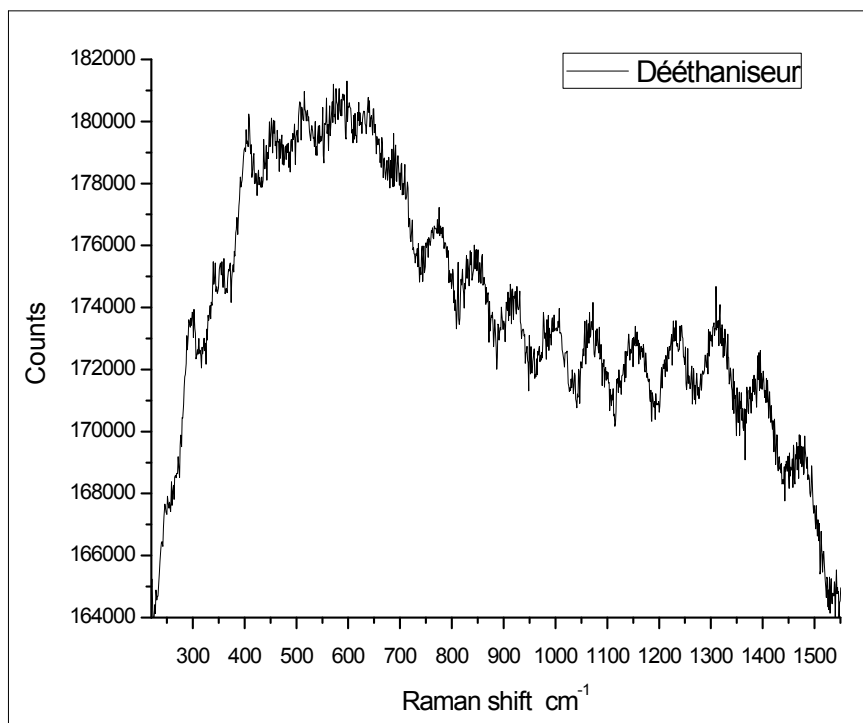


Figure 4.37: Spectre Raman du dépôt récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur » obtenu avec un laser incident de 785nm (Unité 1).

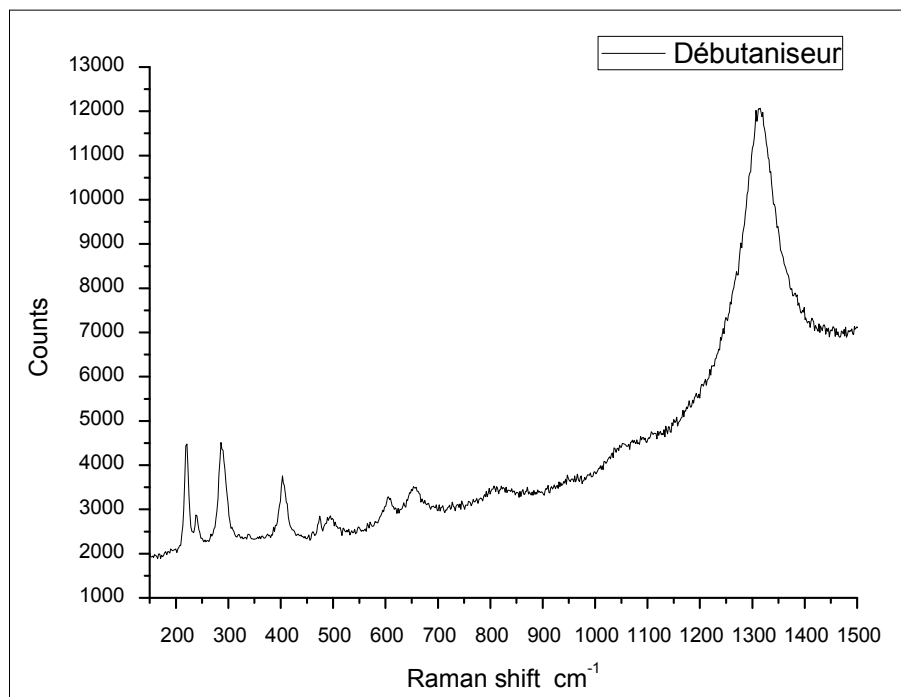


Figure 4.38: Spectre Raman du dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats« Débutaniseur » obtenu avec un laser incident de 532nm (Unité 1).

Le spectre Raman de l'échantillon récupéré du séparateur GPL/condensats « Débutaniseur » est représenté sur la **figure 4.38**, à une ligne laser de 532 nm. Il est évident que les oxy-hydroxydes de fer sont les plus abondants dans ce spectre à travers plusieurs bandes. Un pic intense à 1306 cm^{-1} de lépidocrocite, deux pics supplémentaires sont situés à 488 cm^{-1} et 652 cm^{-1} [136-138]. On peut également noter, la présence de goethite à 239 cm^{-1} [136, 137, 139]. Les fortes bandes Raman à 220 cm^{-1} , 286 cm^{-1} et 403 cm^{-1} [140], d'une part et les faibles bandes situées à 495 cm^{-1} , 495 cm^{-1} et 605 cm^{-1} , d'autre part, indiquent clairement la présence d'hématite, tandis que le pic à 474 cm^{-1} [142] est attribué au mode de vibration de (Fe-O) dans Fe_3O_4 . Les vibrations de déformation du FeS_2 sont concentrées à 339 cm^{-1} et se situent entre 323 et 342 cm^{-1} [143]. Un pic large de très faible intensité à 206 cm^{-1} [135], indique la présence de traces de SiO_2 . A une ligne laser de 785 nm, le spectre Raman est présenté sur la **figure 4.39** avec une bande Raman de forte intensité, car ce pic présente des bandes larges dues à une faible cristallinité. Les positions de ces pics sont 1257 cm^{-1} de goethite [136-138], 1310 cm^{-1} [136-138] est celui de la lépidocrocite, et à 1381 cm^{-1} [142] est celui de la magnétite. Le pic situé à 1162 cm^{-1} [142] indique la présence de SiO_2 et deux autres pics situés à 397 cm^{-1} [142] et 465 cm^{-1} [128,129]. On peut observer la présence d'hématite par plusieurs pics à 221 cm^{-1} , 292 cm^{-1} , 406 cm^{-1} et

un pic large à 597cm^{-1} [140]. Les bandes de FeS_2 sont situées à environ 338cm^{-1} , 388cm^{-1} et 370cm^{-1} [143].

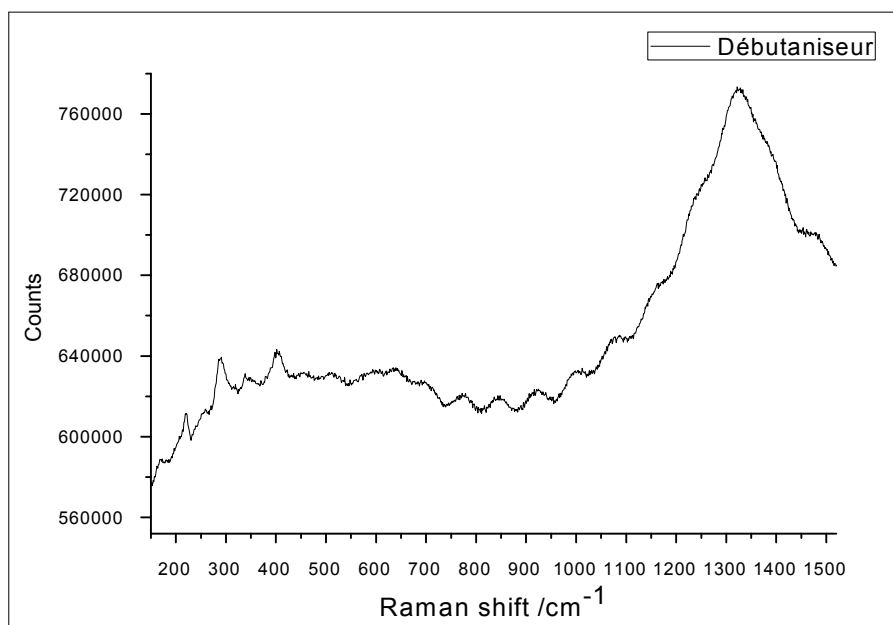


Figure 4.39: Spectre Raman du dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats« Débutaniseur » obtenu avec un laser incident de 785nm (Unité 1).

4.6.2 Unité 2

Le spectre Raman du dépôt prélevé du traitement de gaz « Déshydratation » est illustré sur la **figure 4.40**, avec une ligne d'excitation laser à 532nm. Des bandes Raman caractéristiques des oxy-hydroxydes de fer sont détectées à 241cm^{-1} et 386cm^{-1} [136, 137, 139] pour la goethite, et une large bande due au faible degré de cristallinité de la lépidocrocite ($\gamma\text{-FeO(OH)}$) avec une forte intensité à la position 1303cm^{-1} [136-138], un autre pic correspondant à la lépidocrocite est à 245cm^{-1} [136-138]. Les bandes Raman caractéristiques de l'hématite sont observées à 222cm^{-1} , 293cm^{-1} et 406cm^{-1} [142]. Des traces de quartz sont clairement visibles par les pics de faible intensité présents à 205cm^{-1} et 395cm^{-1} [140]. Une bande plus faible à 500cm^{-1} [132] implique la présence d'halite (NaCl). Pour une ligne d'excitation laser de 785 nm, le spectre Raman est montré sur la **figure 4.41**. Les bandes Raman à 221cm^{-1} , 294cm^{-1} , 404cm^{-1} et à 495cm^{-1} [140] indiquent la présence d'hématite Fe_2O_3 . Des bandes Raman caractéristiques de la lépidocrocite sont détectées à 522cm^{-1} et 649cm^{-1} [136-138]. Les vibrations de déformation du sulfure de fer sont concentrées à 340cm^{-1} , 350cm^{-1} et 388cm^{-1} [143]. Les

bandes à 355cm^{-1} et 395cm^{-1} indiquent clairement la présence de quartz SiO_2 . Le pic positionné à 756cm^{-1} [135] est attribué au substrat d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 .

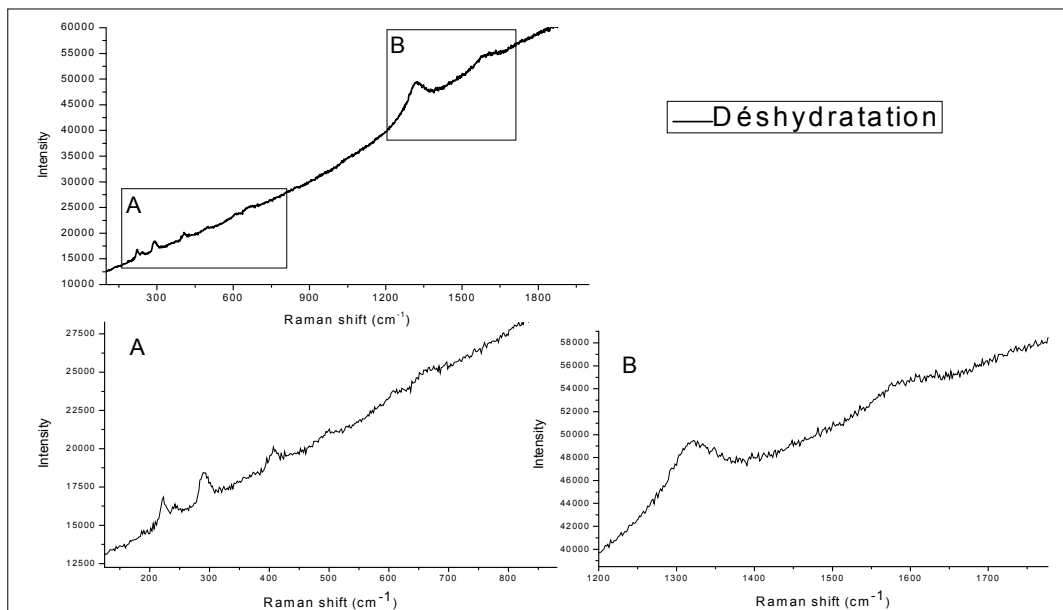


Figure 4.40: Spectre Raman du dépôt prélevé du traitement de gaz « Déshydratation » obtenu avec un laser incident de 532nm, avec agrandissement à deux endroits (A et B) dans deux ondes différentes (Unité 2).

Les spectres Raman du dépôt récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur » sont illustrés sur la **figure 4.42**. Les bandes Raman caractéristiques des oxydes de fer sont observées à 403cm^{-1} , 494cm^{-1} et 660cm^{-1} pour l'hématite [140] et à 348cm^{-1} et 674cm^{-1} [143] pour la magnétite. On peut également noter la présence de goethite à 479cm^{-1} , 549cm^{-1} et à 682cm^{-1} [136, 137, 139]. Les faibles bandes situées à 204cm^{-1} , 391cm^{-1} et 460cm^{-1} [140] indiquent clairement la présence de quartz. Des traces d'oxyde d'aluminium sont clairement visibles par le pic de faible intensité présent à 380cm^{-1} [135]. Pour la ligne 785 nm (spectre Raman est représenté sur la **figure 4.43**. Pour les oxydes de fer, il est évident que l'hématite est le plus abondant dans ce spectre à travers plusieurs bandes, trois pics intenses à 287cm^{-1} , 403cm^{-1} et 491cm^{-1} , trois pics supplémentaires sont situés à 607cm^{-1} , 1057cm^{-1} et 1096cm^{-1} [140]. La présence de magnétite à 343cm^{-1} et 674cm^{-1} [143]. Les vibrations de déformation du sulfure de fer sont concentrées à 351cm^{-1} et 444cm^{-1} [141]. On peut observer une correspondance claire entre les résultats des spectres Raman et ceux des analyses DRX, FRX et EDX.

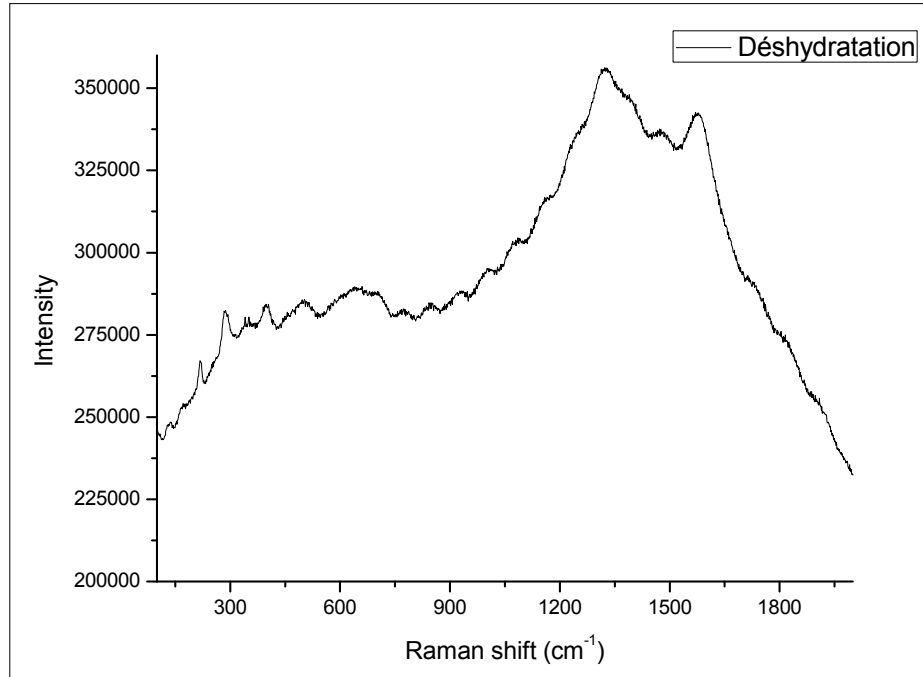


Figure 4.41: Spectre Raman du dépôt prélevé du traitement de gaz « Déshydratation » obtenu avec un laser incident de 785nm (Unité 2).

Le spectre Raman de l'échantillon récupéré du séparateur GPL/condensats « Débutaniseur » est représenté *sur* la **figure 4.44**, à une ligne laser de 532 nm. Les bandes Raman caractéristiques des oxydes de fer sont observées à 221cm^{-1} , 292cm^{-1} et 407cm^{-1} pour l'hématite [140] et à 674cm^{-1} et 1381cm^{-1} [143] pour la magnétite. A une ligne laser de 785 nm, le spectre Raman est présenté sur la **figure 4.45**. Les bandes du sulfure de fer sont situées à environ 349cm^{-1} et 989cm^{-1} [143]. Pour les oxydes de fer, la présence de la magnétite à 671cm^{-1} et 1384cm^{-1} [143]. Les bandes Raman à 293cm^{-1} , 402cm^{-1} , 496cm^{-1} , 609cm^{-1} et à 660cm^{-1} [140] indiquent la présence d'hématite Fe_2O_3 . Des traces de quartz sont clairement visibles par les pics de faible intensité présents à 351cm^{-1} et à 458cm^{-1} [140].

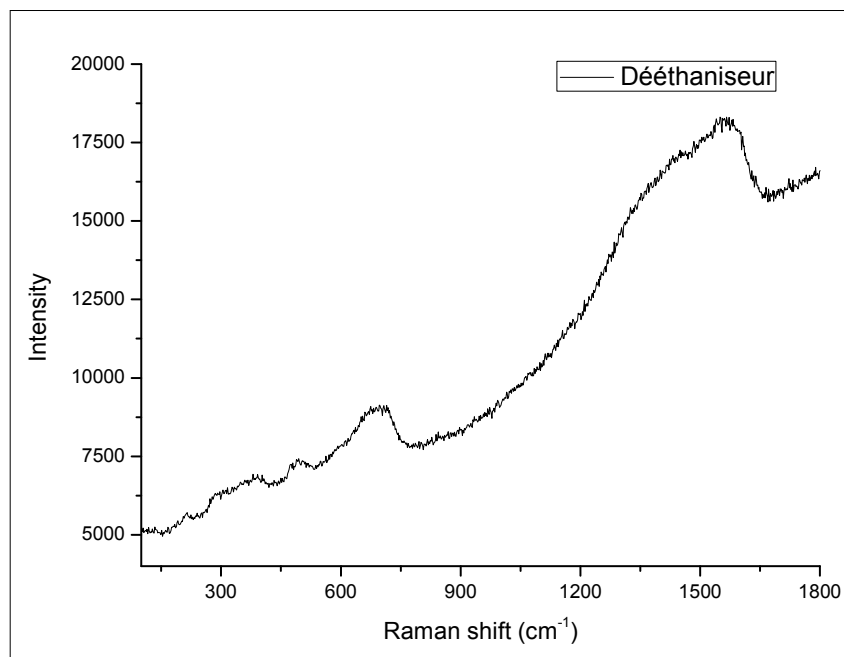


Figure 4.42: Spectre Raman du dépôt récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur» obtenu avec un laser incident de 532nm (Unité 2).

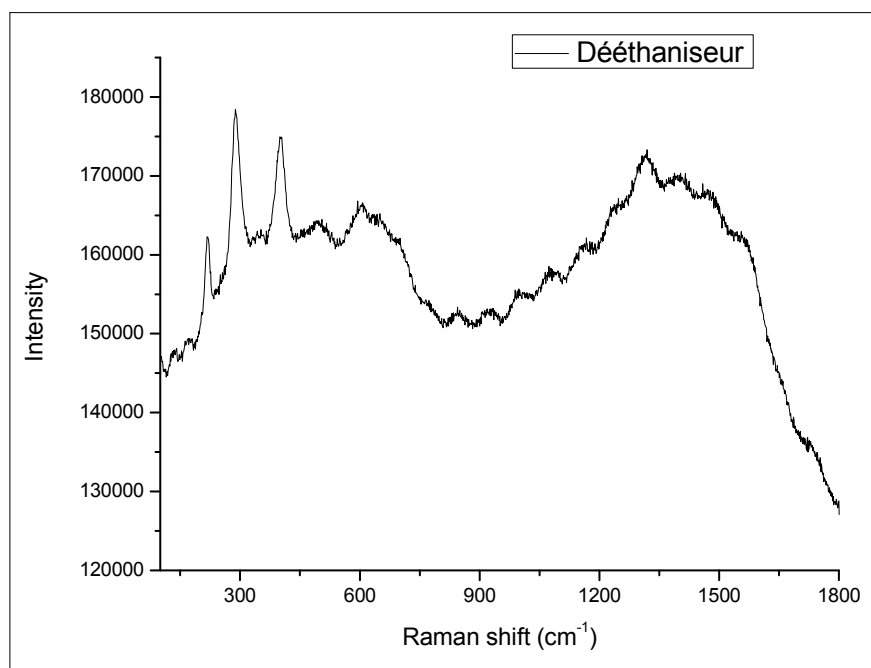


Figure 4.43: Spectre Raman du dépôt récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur» obtenu avec un laser incident de 785nm (Unité 2).

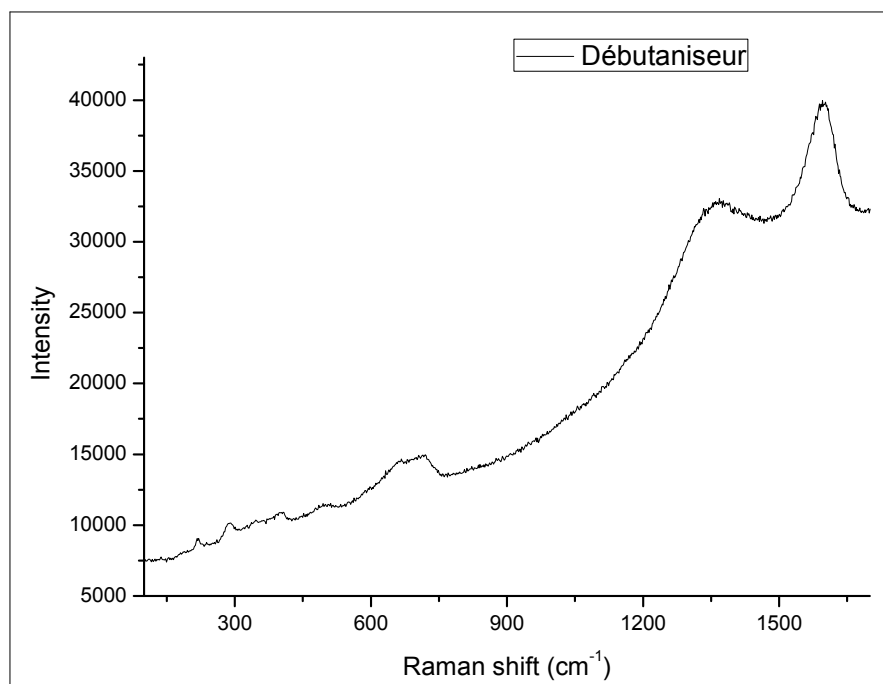


Figure 4.44: Spectre Raman du dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats « Débutaniseur » obtenu avec un laser incident de 532nm (Unité 2).

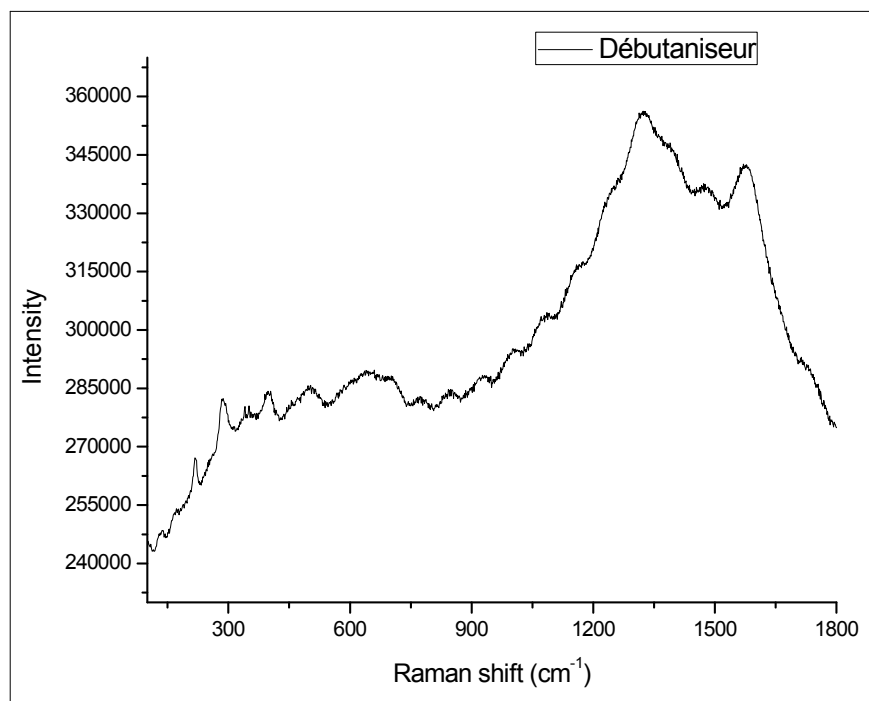


Figure 4.45: Spectre Raman du dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats « Débutaniseur » obtenu avec un laser incident de 785nm (Unité 2).

4.6.3 Unité 3

Le spectre Raman du dépôt récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur » est illustré sur la **figure 4.46**, à un faisceau d'excitation laser de 532 nm, aucun pic n'est clairement présenté. À un faisceau d'excitation laser de 785 nm (**figure 4.47**). Les oxy-hydroxydes de fer sont plus abondants dans ce spectre Raman par plusieurs bandes, tels que les pics 372cm^{-1} , 491cm^{-1} et 651cm^{-1} de la lépidocrocite [136-138], deux autres pics sont positionnés à 247cm^{-1} et 301cm^{-1} de la goethite [136, 137, 139]. Les bandes Raman d'oxyde de fer de type hématite à 294cm^{-1} et à 497cm^{-1} [140] et de type magnétite à 348cm^{-1} et à 671cm^{-1} [142]. Les vibrations de déformation de FeS_2 sont concentrées à 350cm^{-1} , 364cm^{-1} et à 372cm^{-1} [143]. Les pics à 210cm^{-1} , 264cm^{-1} , 354cm^{-1} [135] indique la présence des traces de quartz SiO_2 et le pic apparent à 174cm^{-1} [132], indique la présence de NaCl.

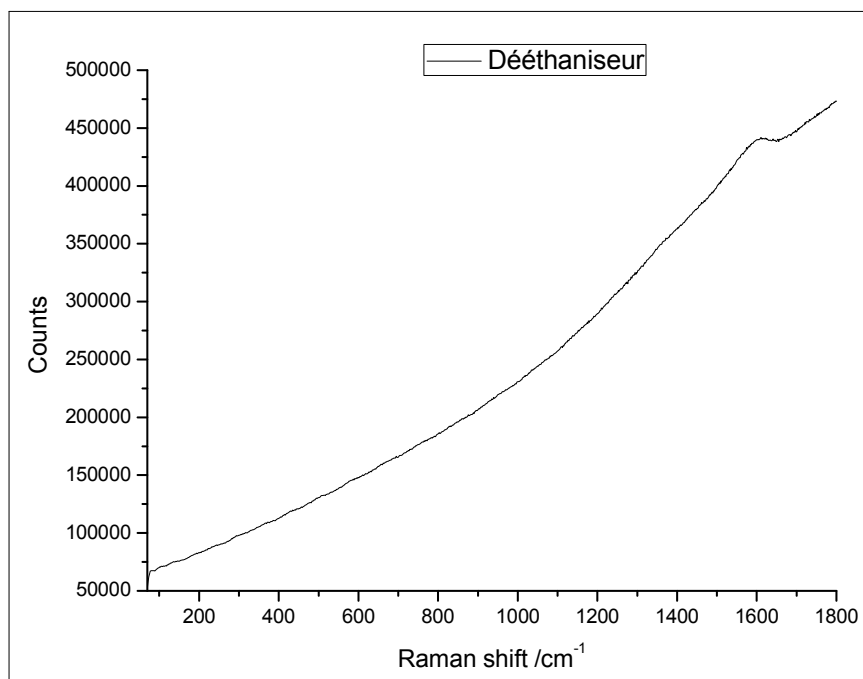


Figure 4.46: Spectre Raman du dépôt récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur » obtenu avec un laser incident de 532nm (Unité 3).

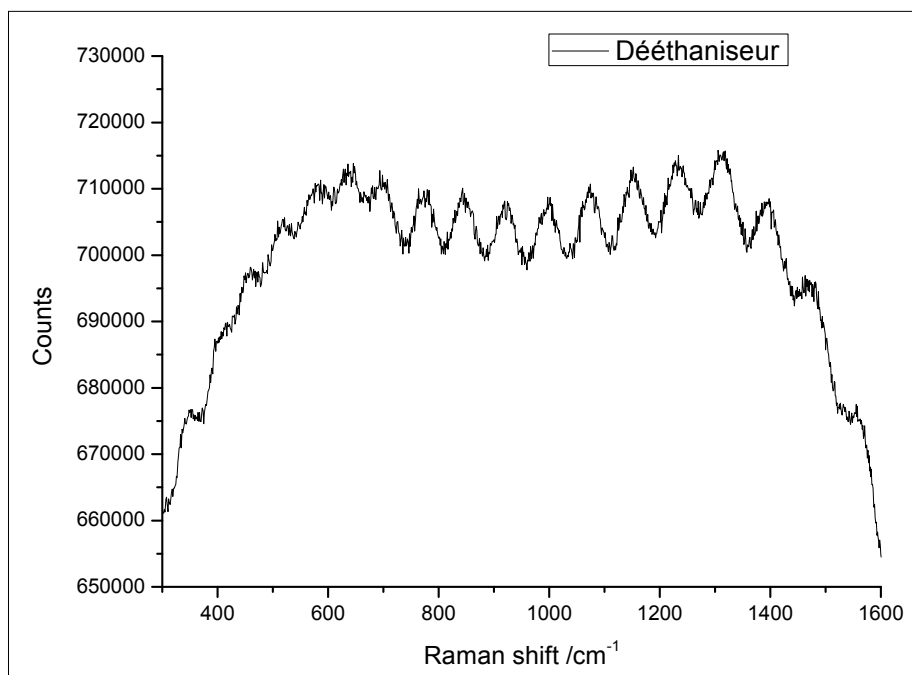


Figure 4.47: Spectre Raman du dépôt récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur» obtenu avec un laser incident de 785nm (Unité 3).

Le spectre Raman du dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats« Débutaniseur» est représenté sur la **figure 4.48**, à un faisceau d'excitation laser de 532 nm. Les oxy-hydroxydes de fer sont plus abondants dans ce spectre Raman par plusieurs bandes, tels que les pics 718 cm^{-1} , et 1301 cm^{-1} de la lépidocrocite [136-138], quatre autres pics sont positionnés à 479 cm^{-1} , 548 cm^{-1} , 682 cm^{-1} et 1121 cm^{-1} de la goethite [136, 137, 139]. Les bandes Raman d'oxyde de fer de type hématite à 215 cm^{-1} , 281 cm^{-1} , 405 cm^{-1} , 1052 cm^{-1} , 1190 cm^{-1} et à 607 cm^{-1} [142] et de type magnétite à 346 cm^{-1} , 405 cm^{-1} , 110 cm^{-1} et à 671 cm^{-1} [142]. Des pics à 356 cm^{-1} , 397 cm^{-1} , 806 cm^{-1} et 463 cm^{-1} [143] indiquent la présence des traces de quartz SiO_2 . En plus, un pic à 711 cm^{-1} montre la présence de CaCO_3 . A un faisceau d'excitation laser de 785nm, le spectre Raman est montré sur la **figure 4.49** dont les oxy-hydroxyde de fer sont plus abondants dans ce spectre Raman par plusieurs bandes, tels que les pics 522 cm^{-1} , 722 cm^{-1} et 1308 cm^{-1} de la lépidocrocite [136-138], deux autres pics sont positionnés à 384 cm^{-1} et 480 cm^{-1} de la goethite [136,137,139]. Les bandes Raman d'oxyde de fer de type hématite sont repérés à 219 cm^{-1} , 292 cm^{-1} et à 492 cm^{-1} [140] et ceux de type magnétite à 346 cm^{-1} et à 672 cm^{-1} [142]. Les pics à 355 cm^{-1} et à 394 cm^{-1} indiquent la présence des traces de quartz SiO_2 [143] et le pic à 173 cm^{-1} indique la présence de NaCl [132].

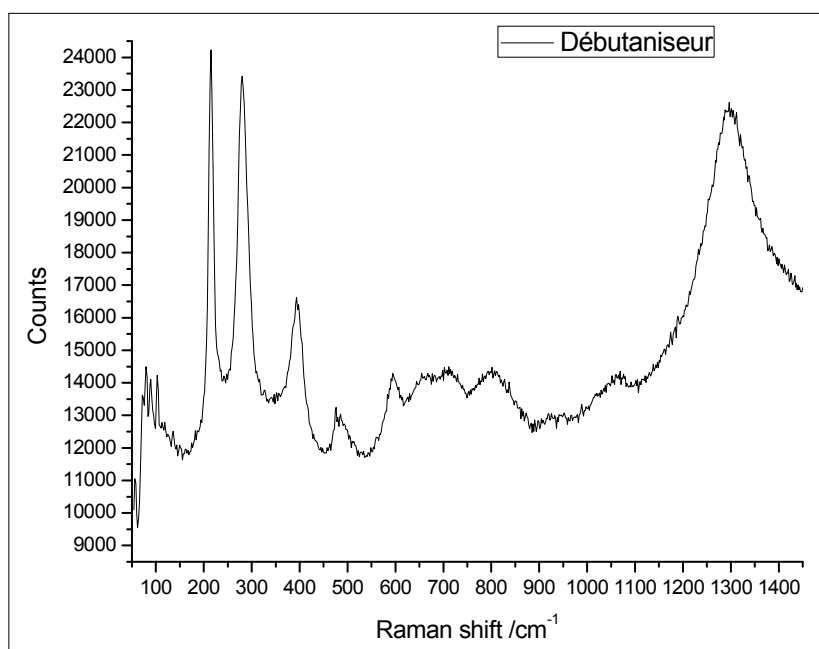


Figure 4.48: Spectre Raman du dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats « Débutaniseur » obtenu avec un laser incident de 532nm (Unité 3).

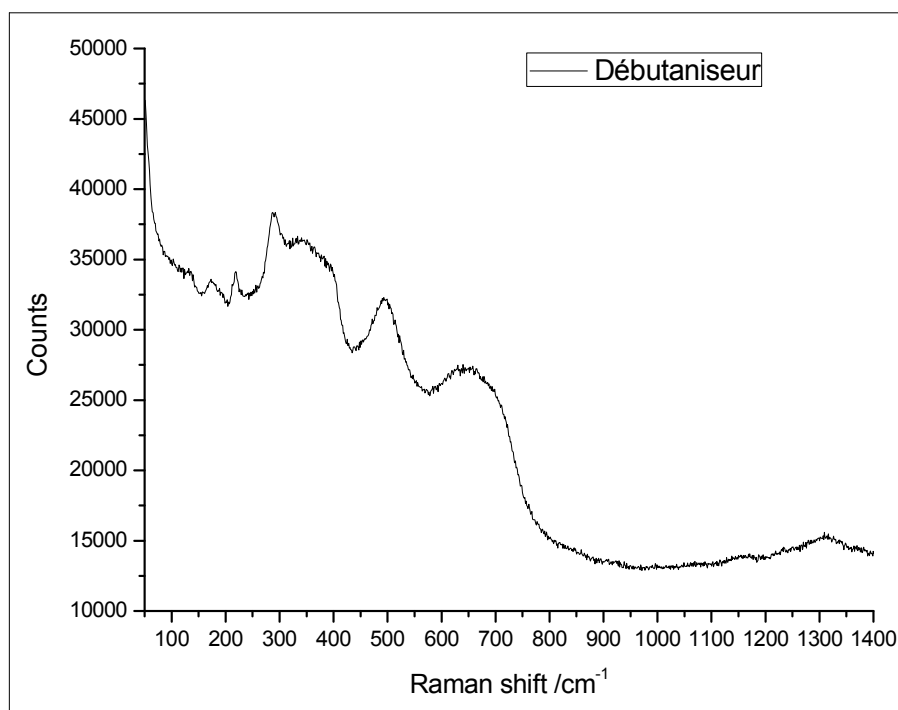


Figure 4.49: Spectre Raman du dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats « Débutaniseur » obtenu avec un laser incident de 785nm (Unité 3).

4.7 Caractérisation des propriétés thermique par ATG/DSC

L'étude thermique a été réalisée par la méthode ATG/DTG/DSC sur les dépôts concernant les trois Unités.

4.7.1 Unité 1

Le dépôt prélevé en tête de puits représente une perte de poids à des températures comprises entre 31.69°C à 96.76°C est de 2.66% (**figure 4.50**), peut attribuées à une vaporisation rapide du CO₂ contenus en surface des dépôts (volatils) ou une déshydratation (eau adsorbée) [144]. Une perte de poids est observée à des températures comprises entre 634.71°C et 745.47°C est de 31.95%. Cette étape est composée de deux processus moins clairs. Un pic endothermique à 678.65°C suivi par un pic exothermique à 689.50°C présenté dans la courbe DSC (**figure 4.51**).

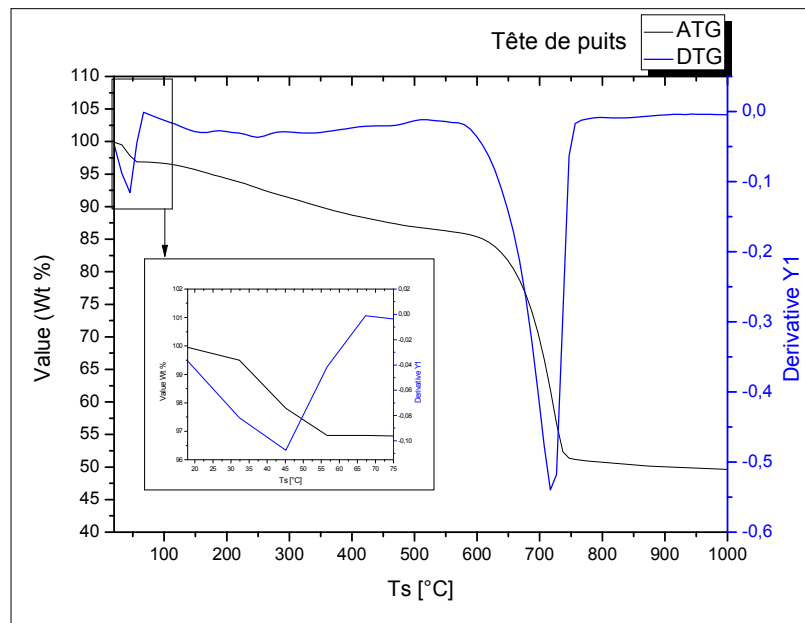


Figure 4.50 : Analyse thermique du dépôt prélevé en tête de puits par ATG et DTG (Unité 1).

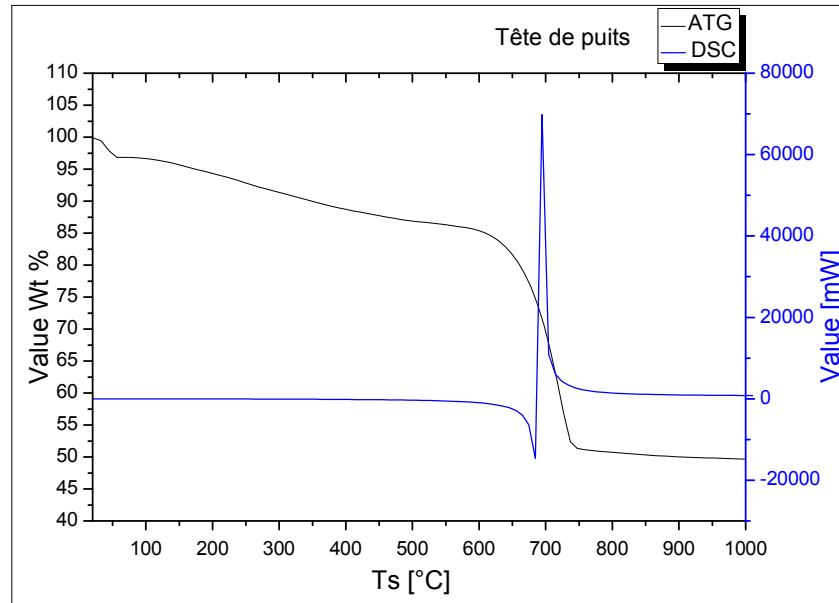


Figure 4.51 : Analyse thermique du dépôt prélevé en tête de puits par ATG et DSC (Unité 1).

Le dépôt prélevé du traitement de gaz « Déshydratation » représente une perte de poids à des températures comprises entre 40.66°C à 220.45°C est de 3.8% (**figure 4.52**), suggèrent une vaporisation rapide de l'eau [144], une perte en poids à des températures comprises entre 235.58°C et 582.46°C est de 17.54%. Cette étape est la décomposition des matières organiques [144]. Un pic endothermique à 677.57°C (**figure 4.53**), suivi par un pic exothermique à 687.72°C présentés par la courbe DSC, ils peuvent indiquer le changement de phase allotropique des oxy-hydroxydes de fer [145].

Le dépôt récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur » représente une perte de poids à des températures comprises entre 19°C à 45.52°C de 0.28% (**figure 4.54**), suggèrent une vaporisation rapide de l'eau [144]. Une perte de poids à des températures comprises entre 69.78°C et 314.54°C est de 7.49%. Cette étape est la décomposition des matières organiques [144] et une perte en poids à des températures comprises entre 314.54°C et 970.34°C est de 22.08% composée en deux transformations thermiques : Un pic endothermique à 676.92°C (**figure 4.55**), suivi par un pic exothermique à 686.20°C présenté par la courbe DSC, ils peuvent indiquer la cristallisation des oxydes de fer ou bien le changement de leur phase allotropique [145].

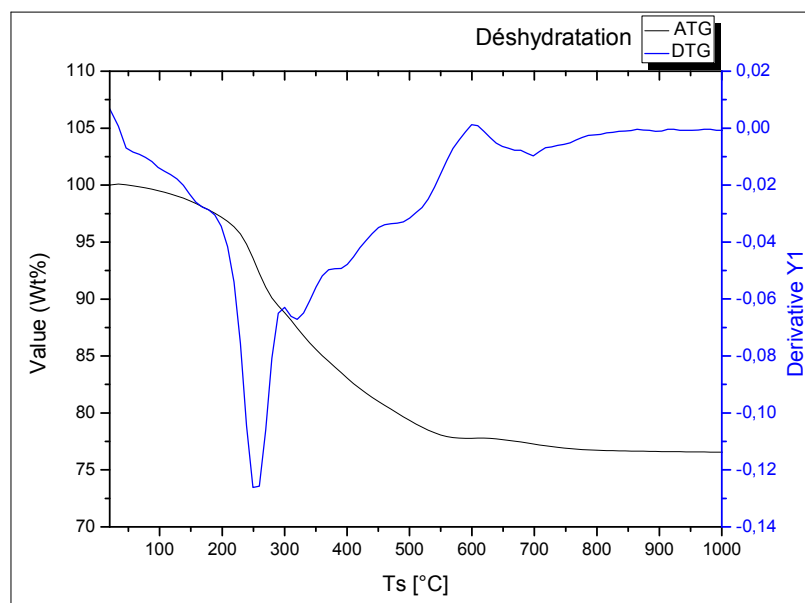


Figure 4.52: Analyse thermique du dépôt prélevé du traitement de gaz « Déshydratation » par ATG et DTG (Unité 1).

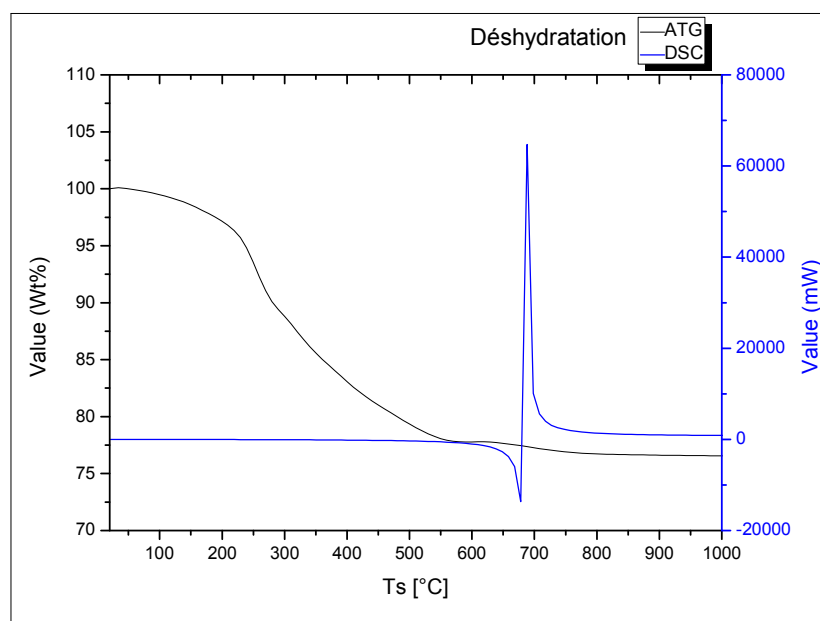


Figure 4.53 : Analyse thermique du dépôt prélevé du traitement de gaz « Déshydratation » ATG et DSC (Unité 1).

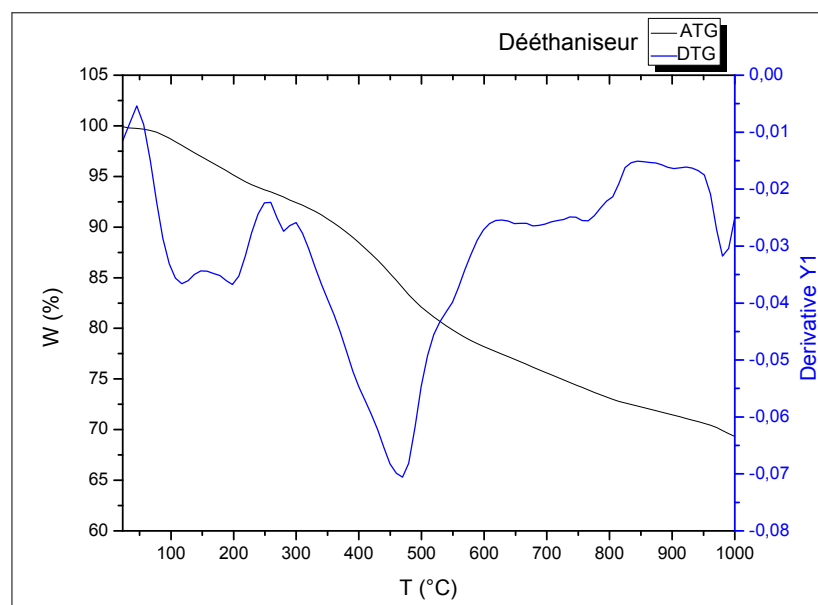


Figure 4.54: Analyse thermique du dépôt récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur » par ATG et DTG (Unité 1).

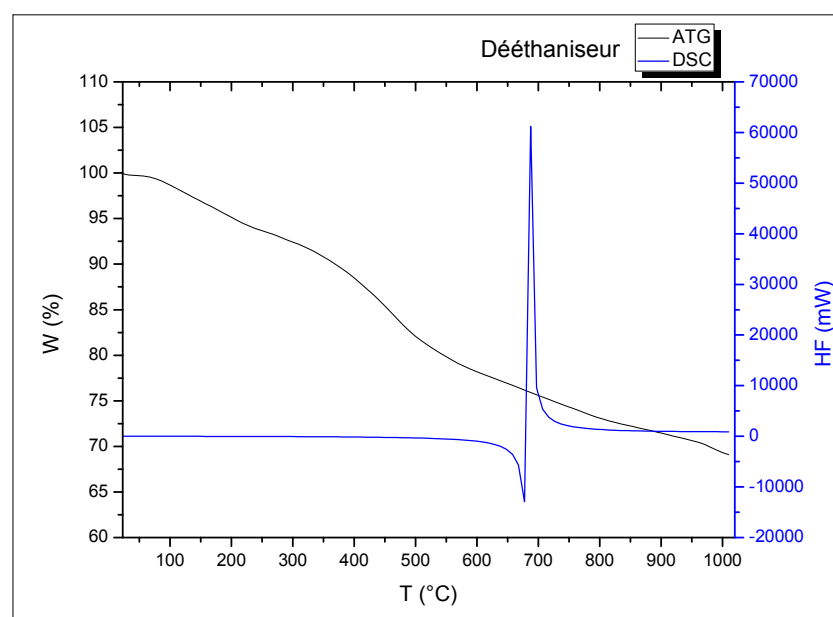


Figure 4.55 : Analyse thermique du dépôt récupéré du séparateur du gaz «Dééthaniseur» ATG et DSC (Unité 1).

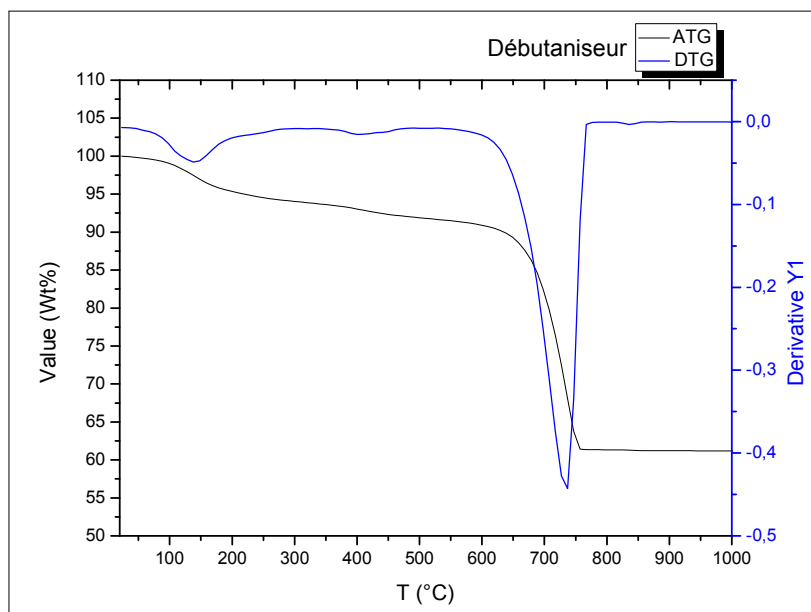


Figure 4.56 : Analyse thermique du dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats« Débutaniseur» par ATG et DTG (Unité 1).

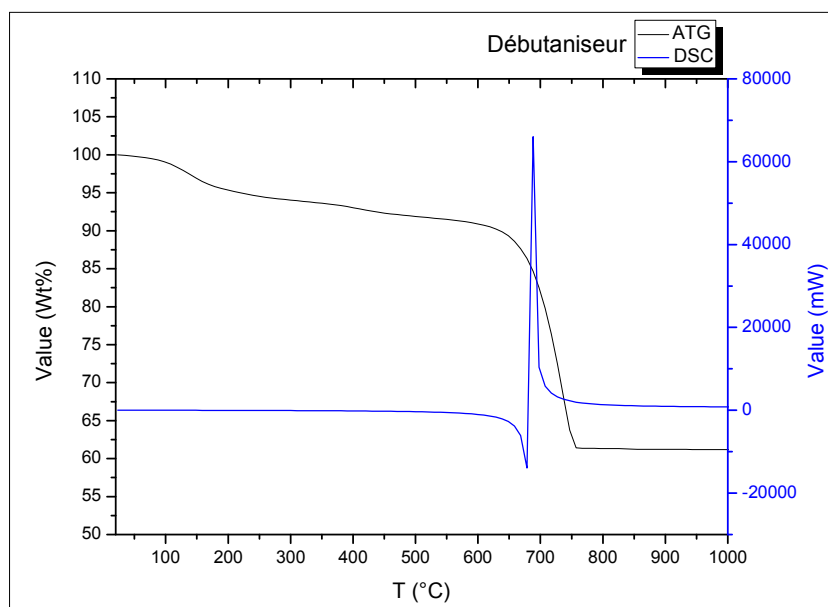


Figure 4.57 : Analyse thermique du dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats« Débutaniseur » par ATG et DSC (Unité 1).

Le dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats « Débutaniseur» représente une perte de poids à des températures comprises entre 83.66°C à 221.46°C est de 4.43% (**figure 4.56**), attribuée à l'élimination de l'eau de l'échantillon [144] et la décomposition des matière organique [144]. Une perte de poids à des températures comprises entre 613.97°C

et 758.86°C (figure 4.57), est de 29.52%. Elle est composée de deux transformations thermiques. Un pic endothermique à 678.69°C suivi par un pic exothermique à 692.55°C présenté par la courbe DSC. Ils indiquent la cristallisation des oxydes de fer ou bien le changement de phase allotropique [145].

4.7.2 Unité 2

Les thermogrammes du dépôt prélevé en tête de puits sont illustrés sur **les figures 4.58 et 4.59**, deux pertes en poids de 12.68% sont repérés à des températures comprises entre 25.5°C et 461.98°C (figure 4.58). Dans cet intervalle de température, la courbe DTG présente quatre pics à 44.64°C, 206.35°C et 259.03°C. Ces pics sont dus à l'élimination des groupes hydroxyles physiquement adsorbés [144]. Un pic à 383.17°C présente la décomposition des matières organiques [144]. Concernant les résultats obtenus par DSC, on observe deux pics successifs, le premier endothermique à 676.51°C (**figure 4.59**), et le deuxième exothermique à 687.94°C. Ces deux pics sont indiquent la cristallisation ou le changement de phase allotropique des oxydes de fer [145].

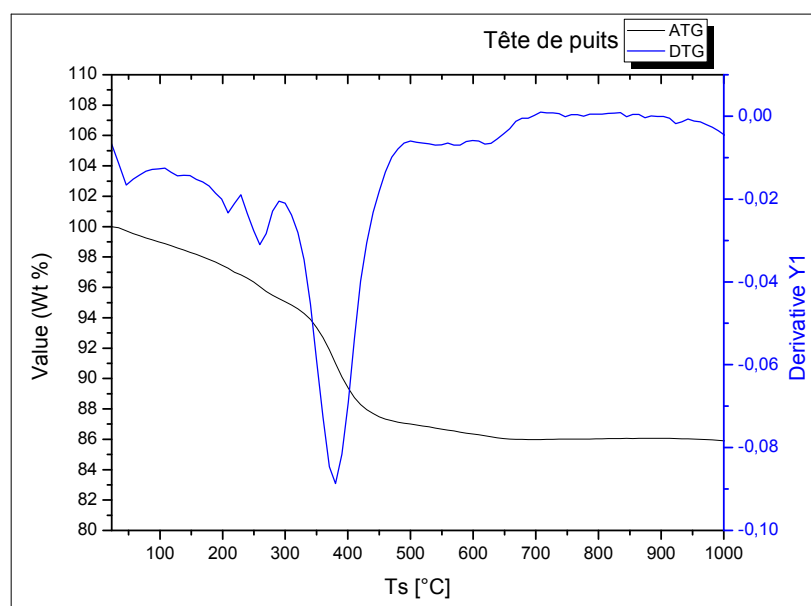


Figure 4.58: Analyse thermique du dépôt prélevé en tête de puits par ATG et DTG (Unité 2).

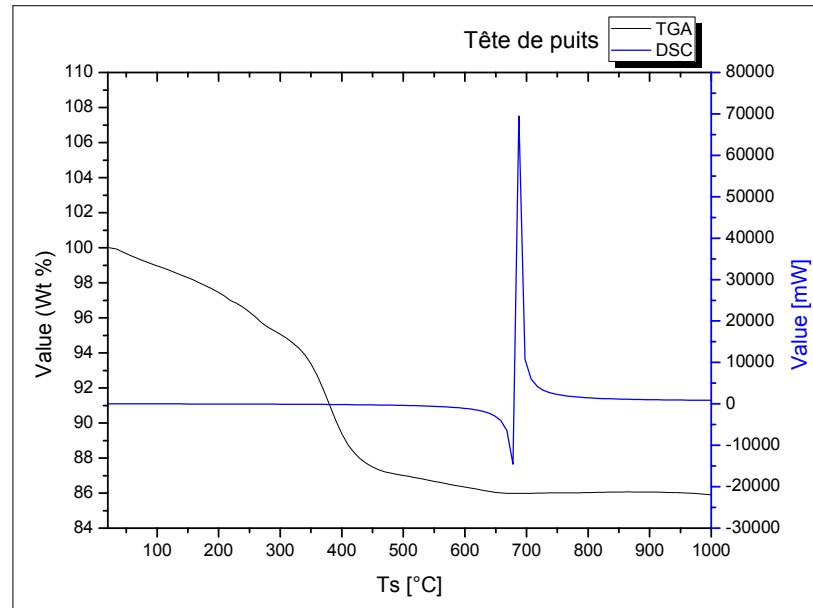


Figure 4.59: Analyse thermique du dépôt prélevé en tête de puits ATG et DSC (Unité 2).

Les thermogrammes du dépôt prélevé de la section de Déshydratation », sont illustrés sur les **figures 4.60 et 4.61**. La dégradation thermique de la poudre étudiée est complexe, pour cela les courbes sont divisées en trois gammes principales. Une perte de poids à des températures comprises entre 23.14°C à 243.65°C est de 6.09%, représenté par DTG en deux pics à 101.91°C et 179.71°C liés à l'évaporation progressive de l'eau [144]. Une perte en poids à des températures comprises entre 263.59°C et 542.96°C est de 6.92%. Cette étape est composée de deux processus représentés par la courbe DTG, par deux pics à 297.40°C et 423.11°C. Ces pics correspondent vraisemblablement à une décomposition des chaînes de la matière organique [144] qui s'accroît à 497.01°C. Une perte de poids à des températures comprises entre 612.75°C à 999.84°C est de 8.48%, représentée par DTG en pics thermiques à 794.37°C et 987.92°C, et par DSC en pic endothermique à 676.66°C suivi par un pic exothermique à 686.75°C. Ces transformations peuvent indiquer la cristallisation des différentes formes oxydes de fer ou le changement de leur phase allotropique [145].

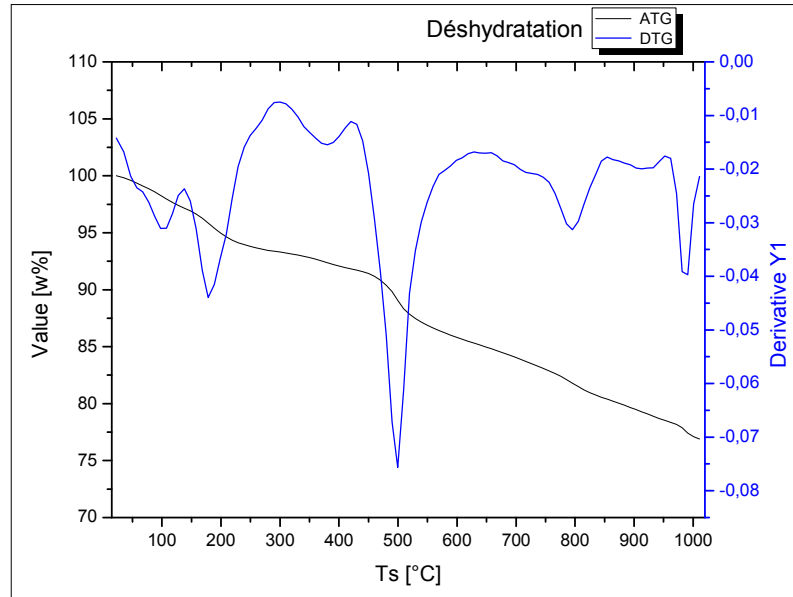


Figure4.60 : Analyse thermique du dépôt prélevé du traitement de gaz « Déshydratation » par ATG et DTG (Unité 2).

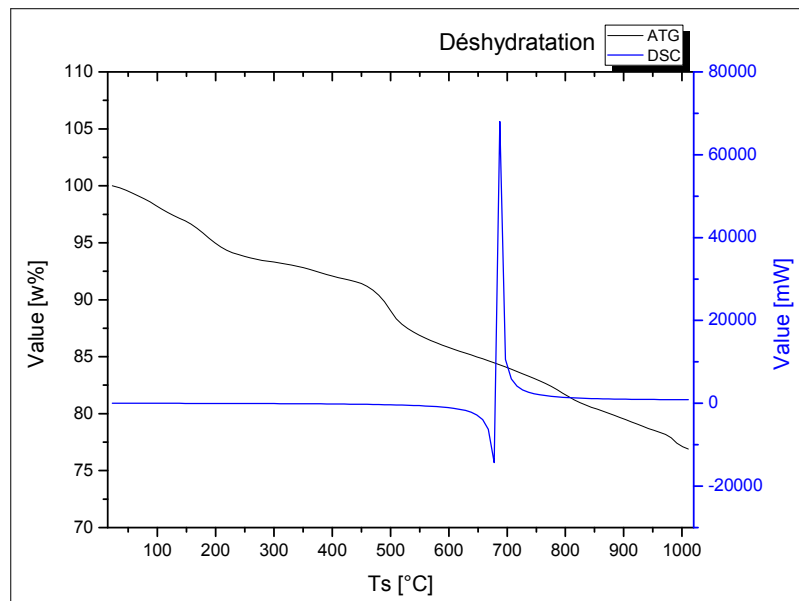


Figure 4.61 : Analyse thermique du dépôt prélevé du traitement de gaz « Déshydratation » par ATG et DSC (Unité 2).

Le comportement thermique du dépôt échantillonné du séparateur du gaz «Dééthaniseur», sont illustrés à travers les thermogrammes **des figures 4.62 et 4.63** et interprétés sur deux gammes principales. Une perte de poids à des températures comprises entre 25°C à 280°C est de 7%, à 66°C, représente l'élimination progressive de l'eau de

l'échantillon. A 207°C, on assiste à une vaporisation accentuée et complétée de l'eau [144]. Une perte en poids à des températures comprises entre 475°C et 858°C est de 10% est fortement lié à l'élimination des matières organiques [144]. Les pics thermiques représentés par DTG apparents à 558°C et 792°C, et par DSC en pic endothermique à 675.38°C suivi par un pic exothermique à 686.64°C peuvent indiquer de même la cristallisation des oxydes de fer ou bien le changement de leur phase allotropique [145].

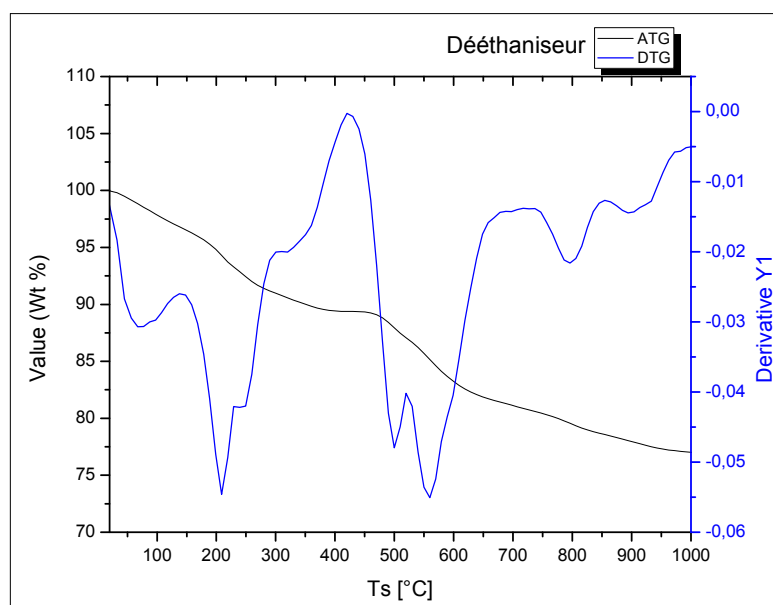


Figure 4.62 : Analyse thermique du dépôt récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur » par ATG et DTG (Unité 2).

Dans le cas de l'échantillon prélevé, du séparateur GPL/condensats« Débutaniseur», illustrés sur les **figures 4.64 et 4.65**. Une perte de poids à des températures comprises entre 25°C et 607.38°C est de 21.35%, les pics identifiés sont à 47.44°C, 119.12°C, 203.91°C et 479.17°C. Ces pics sont dus à l'élimination des groupes hydroxyles physiquement adsorbés [144] et la décomposition de la matière organique [144], avec des vitesses de perte de poids différentes. Concernant les résultats obtenus par DSC, on observe deux pics successifs, à 677.22°C et à 686.64°C. Ces deux pics indiquent la cristallisation ou le changement de phase allotropique des divers oxydes de fer [145].

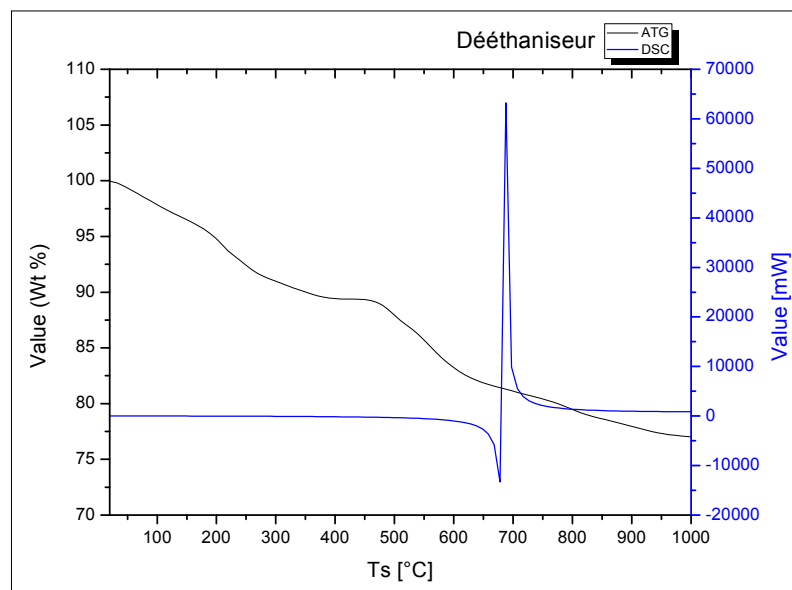


Figure 4.63 : Analyse thermique du dépôt récupéré du séparateur du gaz «Dééthaniseur» ATG et DSC (Unité 2).

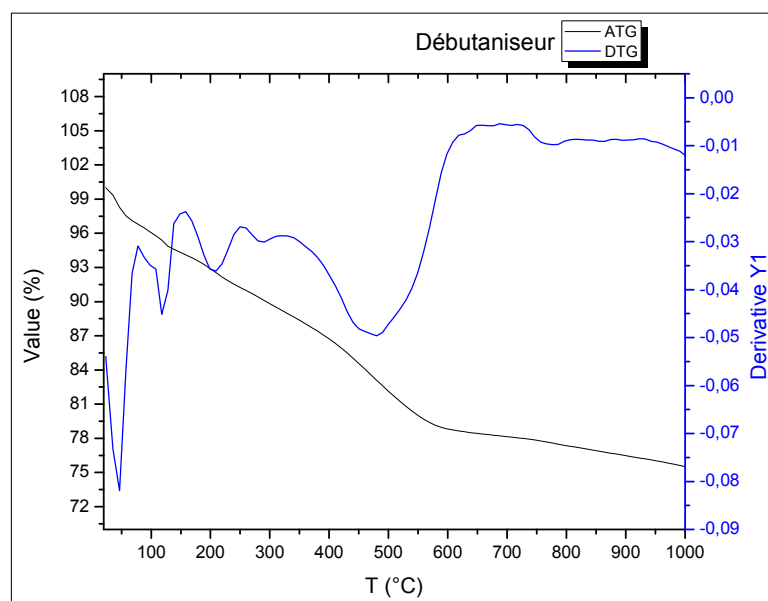


Figure 4.64 : Analyse thermique du dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats « Débutaniseur » par ATG et DTG (Unité 2).

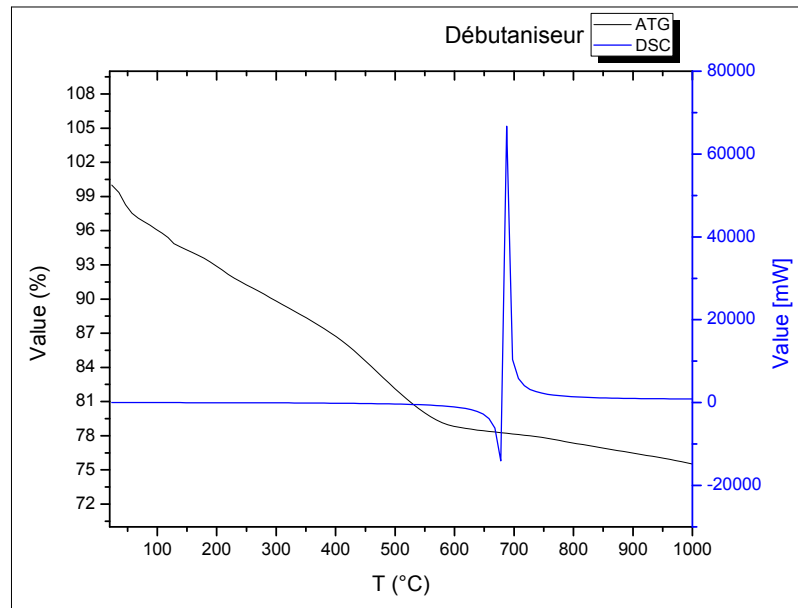


Figure 4.65 : Analyse thermique du dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats « Débutaniseur » par ATG et DSC (Unité 2).

4.7.3 Unité 3

Les thermogrammes du dépôt récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur » sont illustrés sur les **figures 4.66 et 4.67**. Ils représentent une perte en poids de 12.73% à des températures comprises entre 34.80°C à 108.724°C et une autre perte en poids de 24.876% à des températures comprises entre 215°C et 556.99°C attribuées à l'élimination progressive de l'eau suivie à des températures élevées par la celle des matières organiques [144]. Au-delà de ces températures, d'autres transformations thermiques sont révélées par une perte de masse 30.72% dans l'intervalle de 742.26°C à 999.47°C et apparition des pics thermiques à 679.14°C et à 684.78°C qui correspondent la cristallisation des oxydes de fer et à des changements de leur phase allotropique [145].

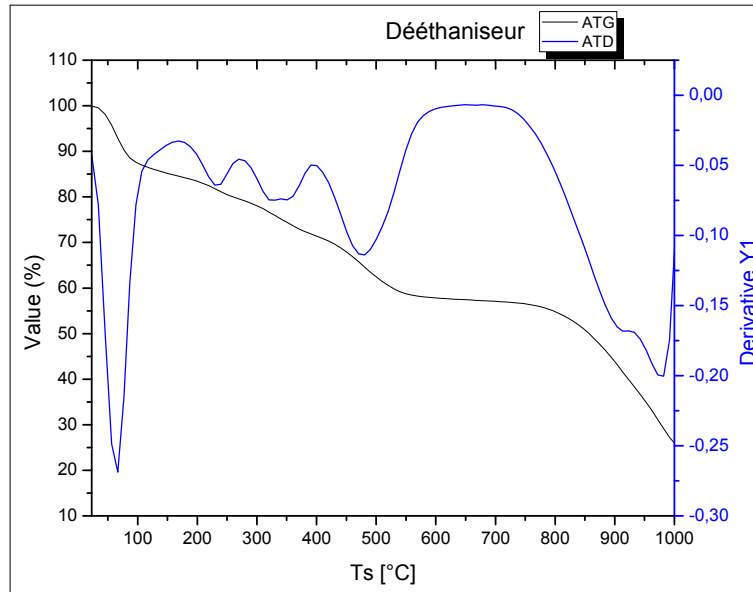


Figure 4.66 : Analyse thermique du dépôt récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur » par ATG et DTG (Unité 3).

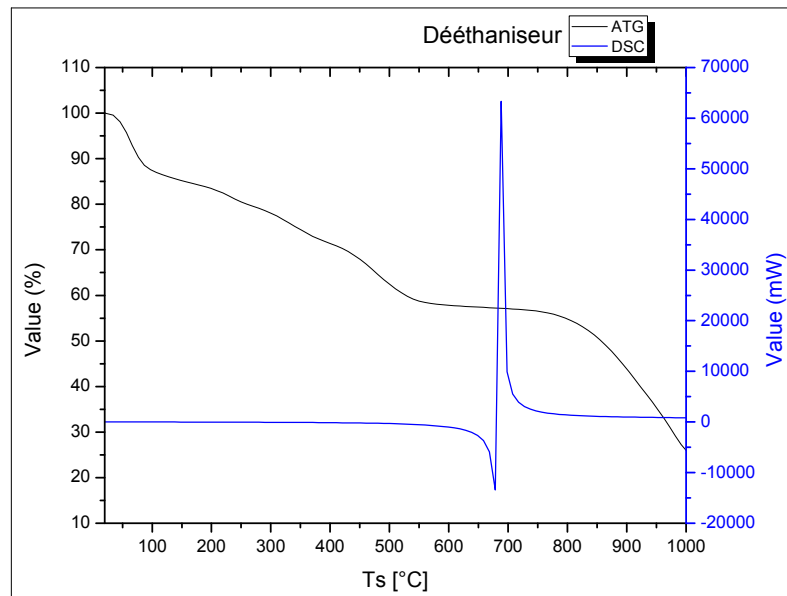


Figure 4.67 : Analyse thermique du dépôt récupéré du séparateur du gaz «Dééthaniseur »par ATG et DSC (Unité 3).

Les thermogrammes relatifs au dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats «Débutaniseur», sont illustrés sur **les figures 4.68 et 4.69**. Les pertes de masse ATG dans trois domaines de températures successifs sont : 11.9 % de 27.02°C à 97.15°C, de 14.96% de 97.15°C à 286.34°C et de 23.75% de 316.77°C et 761.58°C. Les courbes dérivés

correspondantes révèlent des pics à 57.90°C, 145.15°C et 333.44°C, attribuées à la l'élimination progressive de l'eau et la transformation de la matière organique [144]. Une perte en poids de 23.24% est enregistrée à des températures comprises entre 786.26°C et 962.29°C dont un pic DTG est repéré à 875.04°C. La transformation DSC à 678.29°C et 687.75°C confirment les résultats relatifs à la transformation allotropique des oxydes de fer [145].

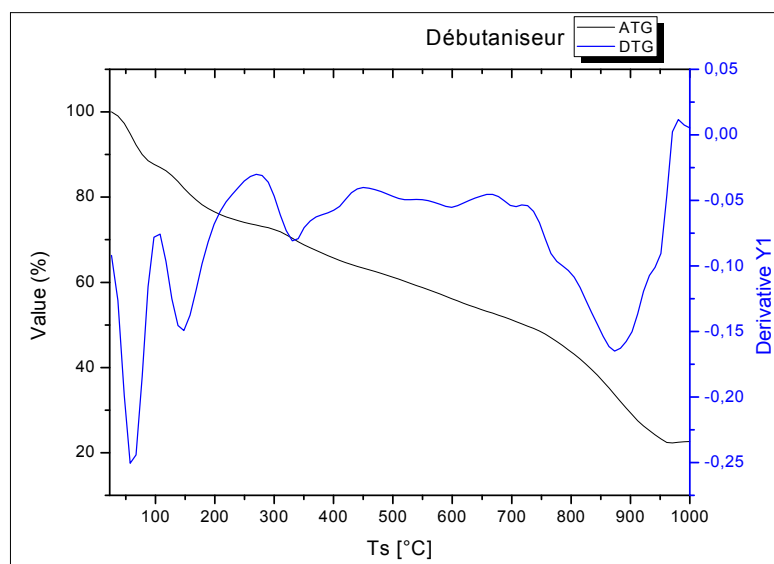


Figure 4.68 : Analyse thermique du dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats« Débutaniseur» par ATG et DTG (Unité 3).

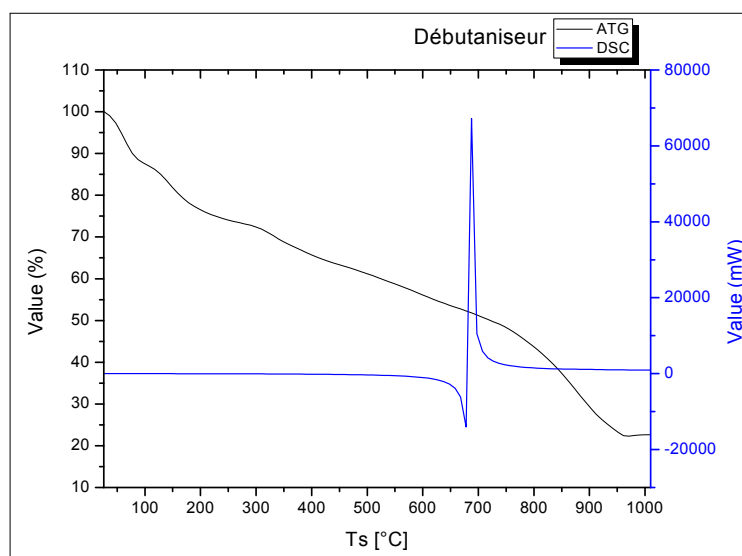


Figure 4.69 : Analyse thermique du dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats« Débutaniseur » par ATG et DSC (Unité 3).

4.8 Détermination des compositions organiques par l'analyse élémentaire CHNOS

Cette présente partie a été introduite pour élucider la présence des substances organiques dans les dépôts examinés et nous permettra se confirmer la génération des contaminants amorceurs de formation de la poudre noire (CO_2 et H_2O), produits de combustion de la matière organique.

Afin de déceler ces mécanismes, une analyse élémentaire par un analyseur CHNOS a été accomplie. L'objectif est la détermination ou l'identification des composés organiques présents dans les dépôts et qui peuvent s'adsorber à la surface de la poudre noire. Ceci viendra confirmer les pourcentages remarquables de la matière organique donné par l'analyse physico-chimique.

4.8.1 Unité 1

La composition élémentaire CHNOS (carbone, hydrogène, oxygène, azote et soufre) des échantillons prélevés dans la chaîne de production du Gaz et GPL est résumée dans le **tableau (4.9)**. Les résultats relatifs aux dépôts prélevés respectivement en tête de puits, section de déshydratation, du Dééthaniseur et du Débutaniseur, montrent une teneur élevée en oxygène avec des valeurs de 42.83%, 64.24%, 73.26% et 49.87%. Ces compositions indiquent que la majeure partie de fonctionnalité de surface est attribuée aux groupes oxygène. Tandis que, les teneurs du carbone et de l'hydrogène des échantillons sont très faibles par rapport à la teneur en oxygène. Des traces d'azote sont également constatées dans les dépôts prélevés respectivement en tête de puits, section de déshydratation et du Débutaniseur et aucune trace relative à la présence du soufre n'a été détectée dans les quatre positions d'échantillonnage.

Tableau 4.9 : Composition élémentaire des échantillons prélevés dans la chaîne de production de gaz et GPL (unité 1).

Position	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	O (%)
Tête de puits	0,0940	19,6194	4,6216	0	42,8396
Déshydratation	0,0777	6,6678	4,3474	0	64,2420
Dééthaniseur	0	3,2063	2,8193	0	73,2687
Débutaniseur	0,0530	11,6442	2,9653	0	49,8708

4.8.2 Unité 2

La composition élémentaire CHNOS des échantillons prélevés dans la chaîne de production du gaz et GPL est résumée dans le **tableau 4.10**. La présence d'oxygène est remarquablement observée dans la section de séparation : Dééthaniseur (74.727%) et Débutaniseur (43.556%). Tandis que, les teneurs en carbone et en hydrogène pour les trois échantillons sont très faibles. Ceci peut être attribué à la présence de la matière organique, bien qu'aucune trace de soufre ou d'azote n'a été détectée.

Tableau 4.10 : Composition élémentaire des échantillons prélevés dans la chaîne de production du gaz et GPL (unité 2).

Position	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	O (%)
Déshydratation	0	3,8412	0,9759	0	Non déterminé
Dééthaniseur	0	2,3743	1,5793	0	74,7274
Débutaniseur	0	6,3328	5,5358	0	43,5561

4.8.3 Unité 3

La composition élémentaire CHNOS (carbone, hydrogène, oxygène, azote et soufre) des échantillons prélevés dans la chaîne de production du gaz et GPL de l'unité 3 est résumée dans le **tableau 4.11**. La composition au niveau du Dééthaniseur montre une teneur élevée en oxygène avec une valeur de 43.857%, la teneur en carbone est relativement importante (32.40%). Tandis que, la teneur en hydrogène est de 6.085% avec apparition des traces d'azote et absence totale de traces de soufre. Le dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats « Débutaniseur » montre qu'une teneur du carbone est de 10.47% et de l'hydrogène est de 2.472% et qu'aucune trace de soufre ou azote n'ont été détectés.

Tableau 4.11 : Composition élémentaire des échantillons prélevés dans la chaîne de production du gaz et GPL (unité 3).

Position	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	O (%)
Dééthaniseur	0,8063	32,4085	6,0859	0	43,8573
Débutaniseur	0	10,4736	2,4724	0	Non déterminé

Discussion

Durant le déplacement du fluide au cours des traitements, les différents dépôts minéraux élucidés par les analyses et caractérisations précédentes, peuvent être associés à des traces de dépôts organiques. Ces compositions peuvent générer de nouveau du CO₂ et H₂O par combustion et changement de la forme géochimique d'oxyde de fer généré.

La présence de ces éléments confirme parfaitement la présence de la matière organique sur les dépôts examinés. Ce résultat corrobore avec les conclusions ressorties de l'analyse thermique (ATG/DSC) qui indiquent, la présence des pics de décomposition de la matière organique. La source de la matière organique, est vraisemblablement due aux hydrocarbures (CH₄, C₂H₆), GPL (C₃H₈, C₄H₁₀) et le Condensat (C₅H₁₂, C₆H₁₄...) présents dans la charge ou dans les formulations chimiques de traitement tel que les glycols utilisés par certaines Unités de traitement de gaz, pour la déshydratation du gaz naturel (DEG :C₄H₁₀O₃ ou TEG :C₆H₁₄O₆). Il en est de même, pour la présence d'eau révélée dans les échantillons soumis à l'analyse thermique.

4.9 Etude des propriétés magnétiques par magnétométrie VSM

En se basant sur les différentes caractérisations réalisées au préalable, nous avons constaté que les dépôts sont formés majoritairement d'oxydes de fer, sulfures de fer, autres formes d'oxyde de fer et autres minéraux. Le caractère magnétique peut s'avérer très intéressant comme paramètre à exploiter pour s'imprégner véritablement de la nature de chaque déposition et par conséquent de leur déplacement dans le fluide. Dans ce cadre, une analyse des caractéristiques magnétiques a été menée par magnétométrie à échantillon vibrant (VSM).

4.9.1 Unité 1

L'étude du comportement magnétique par magnétométrie VSM a été réalisée sur les échantillons prélevés dans les quatre positions de traitements : tête de puits, section de Déshydratation, le Dééthaniseur et le Débutaniseur. En se basant sur les **figures (4.70 – 7.73)**, Un comportement paramagnétique se manifeste pour l'échantillon prélevé en tête de puits et un comportement ferromagnétique est remarquable pour les échantillons prélevés de la section de Déshydratation, et de ceux récupérés du séparateur du gaz Dééthaniseur et Débutaniseur, à température ambiante.

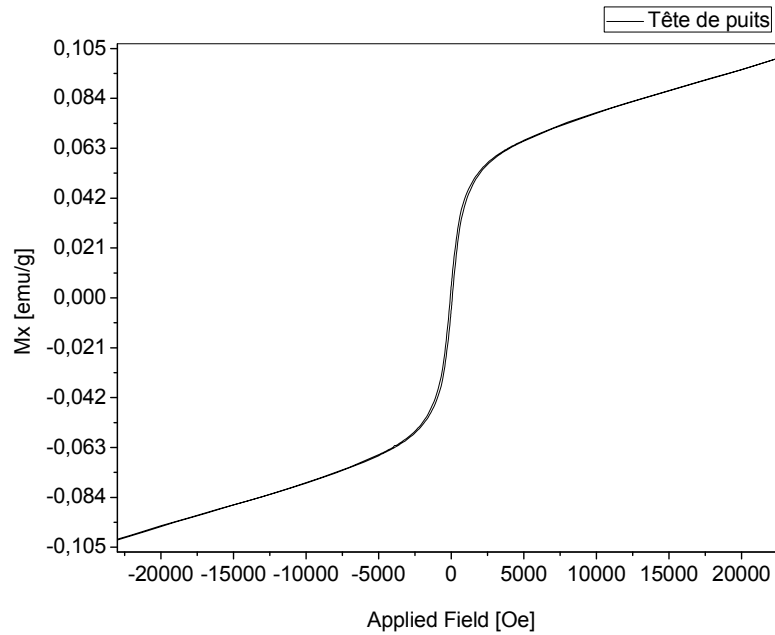


Figure4.70 : Cycles d'hystérésis du dépôt prélevé en tête de puits (Unité 1).

Une saturation de l'aimantation (M_s) de $103.701 \cdot 10^{-3} \text{ emu/g}$ pour le dépôt « Tête de puits », 17.443 emu/g pour le dépôt «Déshydratation», 16.696 emu/g pour le dépôt «Dééthaniseur » et 15.104 emu/g pour le dépôt «Débutaniseur». La saturation magnétique du dépôt «Tête de puits» est plus faible que la saturation magnétique des dépôts «Déshydratateur, Dééthaniseur et Débutaniseur». Ceci pourrait être attribué à différents facteurs incluent, la taille des particules [146], la poudre noire s'agglomère par l'effet magnétique ou par la présence de la matière organique comme souligné à travers les résultats de l'analyse CHNOS. Ce phénomène conduit à la diminution du moment magnétique et donc la déposition de ces dépôts dans les installations et les pipelines. La présence de matériaux non magnétiques peut s'avérer comme responsable de la diminution du moment magnétique total de l'échantillon. [147].

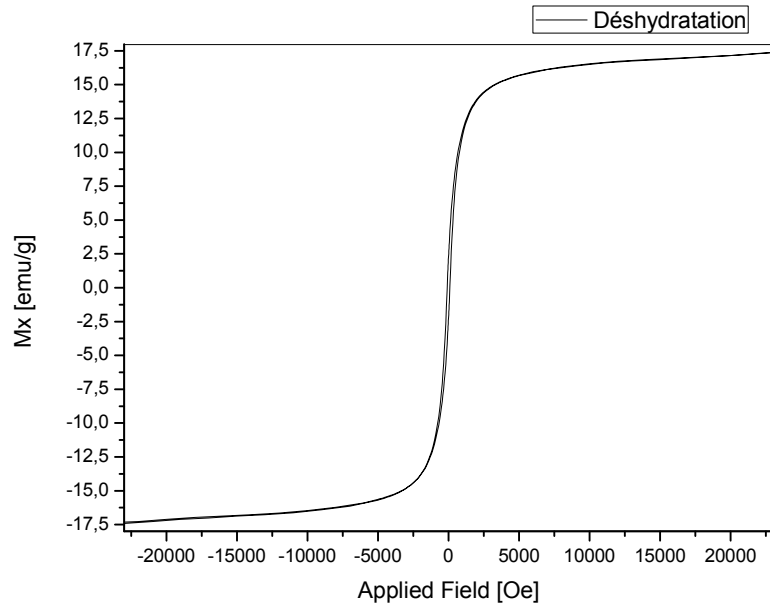


Figure 4.71 : Cycles d'hystérésis du dépôt prélevé du traitement de gaz
« Déshydratation » (Unité 1).

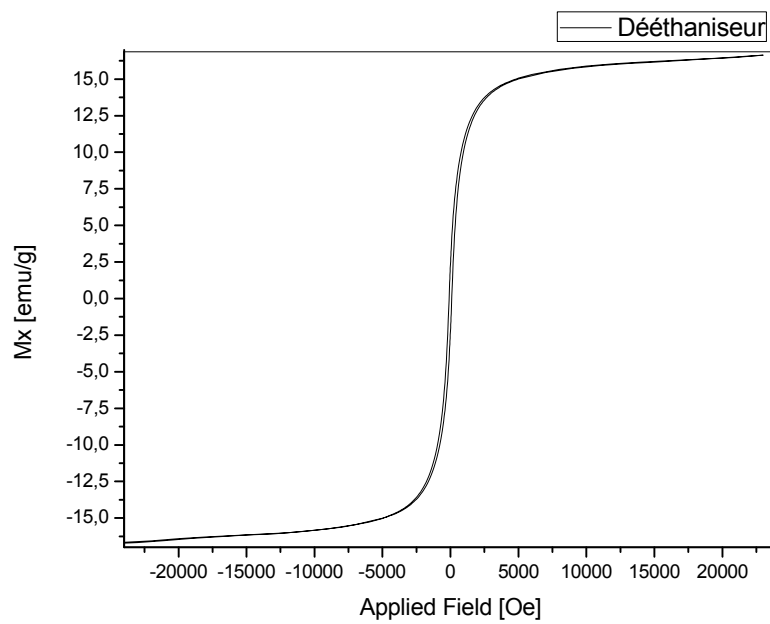


Figure 4.72 : Cycles d'hystérésis du dépôt récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur »
(Unité 1).

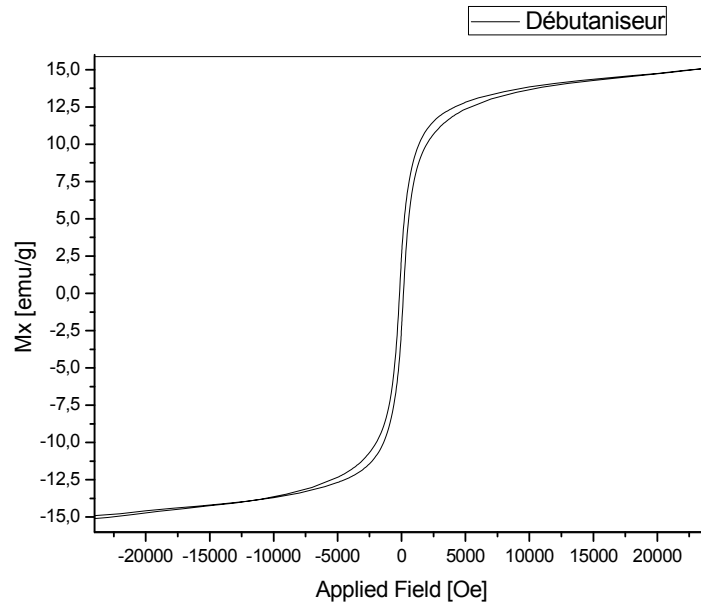


Figure 4.73 : Cycles d'hystérésis du dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats
« Débutaniseur » (unité 1).

L'aimantation rémanente (M_r) du dépôt «Tête de puits» est de 5.105emu/g, 2.299emu/g, «Déshydratateur», 2.249emu/g, «Dééthaniseur» et 2.395emu/g pour le dépôt «Débutaniseur». Pour les valeurs de la coercivité (H_c), ont été notées 67.342Oe pour le dépôt «Tête de puits», 92.544 Oe pour « Déshydratateur », 91.727Oe pour «Dééthaniseur» et 157.205Oe pour le dépôt « Débutaniseur». Cette dernière confirme la propriété magnétique mi-durs des dépôts «Tête de puits», « Déshydratateur » et « Dééthaniseur» car les valeurs du H_c sont supérieures à 12.566Oe et inférieures à 125.66Oe et la propriété magnétique durs du dépôt « Débutaniseur» car les valeurs du H_c sont supérieures à 125.66Oe. Ce résultat est confirmé par le cycle d'hystérésis présenté dans la **figure 4.73**.

Tableau 4.12 : Valeurs de l'aimantation à saturation M_s , de l'aimantation rémanente M_r , du champ coercitif H_c et le rapport de quadrature (M_r/ M_s) (Unité 1).

Echantillon	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)	(M_r/ M_s)
Tête de puits	$103.701 \cdot 10^{-3}$	5.105	67.342	49.228
Déshydratation	17.443	2.299	92.544	0.13
Dééthaniseur	16.696	2.249	91.727	0.13
Débutaniseur	15.104	2.395	157.205	0.15

Le rapport de quadrature (M_r/M_s) est inférieur à 0.5 pour les dépôts en section de déshydratation, Dééthaniseur et Débutaniseur, ce qui confirme l'état ferromagnétique des trois dépôts [148].

4.9.2 Unité 2

De même que l'unité 1, trois échantillons sont prélevés dans les positions : déshydrateur, dééthaniseur et débuthaniseur. Une saturation de l'aimantation (M_s) de 8.959emu/g pour le dépôt de la section de Déshydratation », 19.257emu/g pour le dépôt «Dééthaniseur» et 31.361emu/g pour le dépôt « Débutaniseur ». La saturation magnétique du dépôt augmente au cours process du traitement jusqu'au process de production ; ceci pourrait être attribuée à différents facteurs incluant comme expliqué précédemment, la taille des particules [146], la poudre noire s'agglomère par l'effet magnétique ou par la présence de la matière organique comme ressortie de l'analyse ATG/DSC et CHNOS. Ce phénomène provoque la diminution du moment magnétique et par conséquent la nature de la déposition de ces solides dans les installations et les pipelines. Additivement, la présence des dépôts minéraux non magnétiques, contribue à la diminution du moment magnétique total de l'échantillon [147].

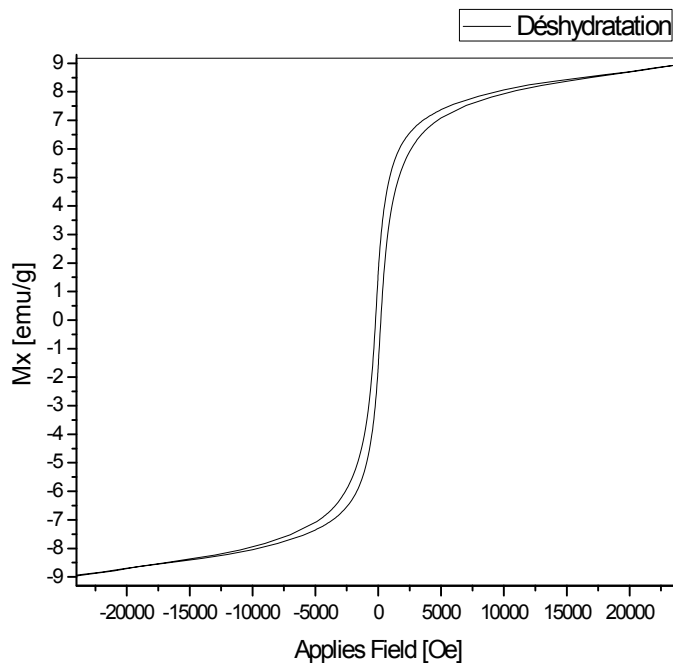


Figure 4.74 : Cycles d'hystérésis du dépôt prélevé du traitement de gaz
« Déshydratation » (Unité 2).

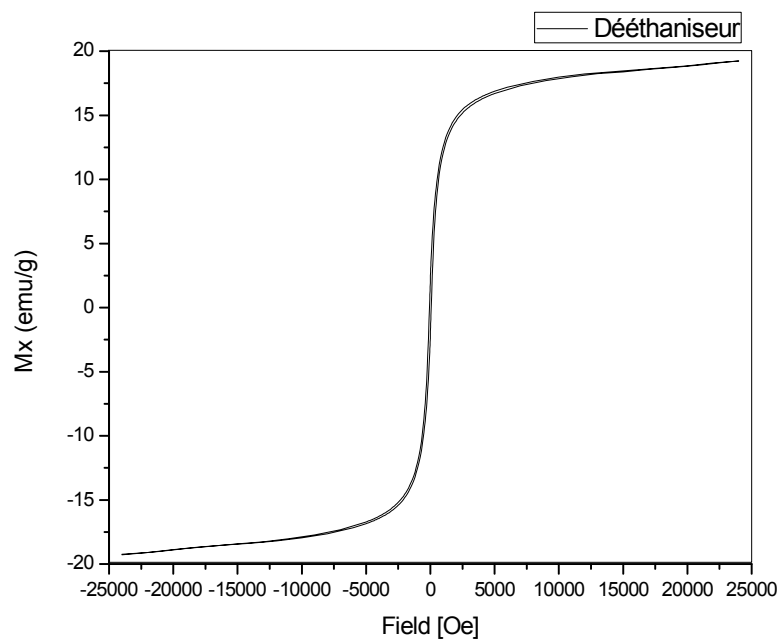


Figure 4.75 : Cycles d'hystérésis du dépôt récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur » (Unité 2).

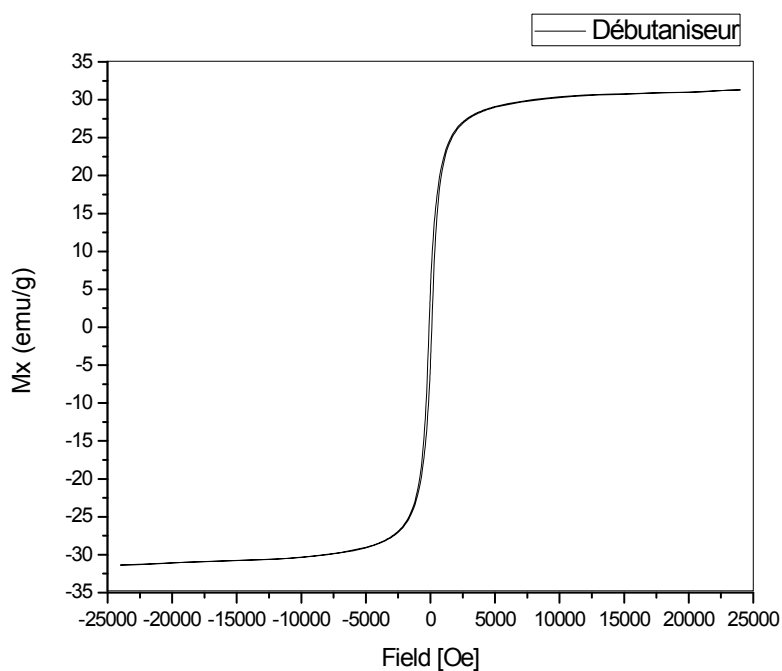


Figure 4.76 : Cycles d'hystérésis du dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats «Débutaniseur » (Unité 2).

Tableau 4.13 : Valeurs de l'aimantation à saturation M_s , de l'aimantation rémanente M_r , du champ coercitif H_c et le rapport de quadrature (M_r / M_s (Unité 2)).

Echantillons	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)	(M_r / M_s)
Déshydratation	8.959	1.619	213.575	0.181
Dééthaniseur	19.257	2.169	70.131	0.113
Débutaniseur	31.361	4.937	106.783	0.157

L'aimantation rémanente (M_r) du dépôt prélevé du Déshydratateur est de 1.619emu/g, 2.169emu/g pour « Dééthaniseur » et 4.937emu/g pour le dépôt « Débutaniseur ». Les valeurs de la coercivité (H_c), ont été notées à 213.575Oe pour « Déshydratateur », 70.131Oe pour « Dééthaniseur » et 106.783Oe pour « Débutaniseur ». Ces valeurs confirment la propriété magnétique mi-durs des dépôts « Dééthaniseur » et « Débutaniseur » car les valeurs du H_c sont supérieures à 12.566Oe et inférieures à 125.66Oe et la propriété magnétique durs du dépôt « Déshydratation » car les valeurs du H_c sont supérieures à 125.66Oe. De plus, ces résultats sont confirmés par le cycle d'hystérésis présenté sur la **figure 4.74**. Le rapport de quadrature (M_r/M_s) est inférieur à 0.5 pour les dépôts « Déshydratateur », « Dééthaniseur » et « Débutaniseur », signe de l'état ferromagnétique des trois dépôts [148].

4.9.3 Unité 3

Dans le même ordre d'expériences établies pour les Unités 1 et 2, dans le cas de l'Unité 3 et selon les **figures (4.77, 4.78)**, un comportement ferromagnétique est observé pour les deux échantillons récupérés du séparateur du gaz « Dééthaniseur » et le dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats « Débutaniseur » à température ambiante.

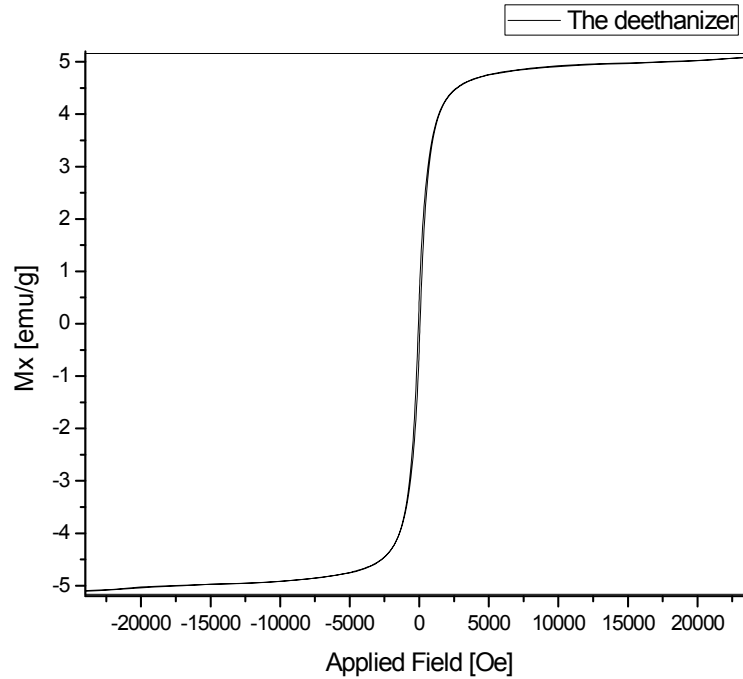


Figure 4.77 : Cycles d'hystérésis du dépôt récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur» (Unité 3).

Une saturation de l'aimantation (M_s) de 5.091emu/g pour le dépôt récupéré du séparateur du gaz «Dééthaniseur» et 62.134emu/g pour le dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats «Débutaniseur». La saturation magnétique du dépôt récupéré du séparateur du gaz «Dééthaniseur» est plus faible que la saturation magnétique du dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats «Débutaniseur». Ceci pourrait être attribué aux facteurs cités précédemment, notamment, la taille des particules. En effet, la poudre noire s'agglomère par l'effet magnétique ou par la présence de la matière organique, à l'image des résultats de l'analyse CHNOS et qui conduit à la diminution du moment magnétique et donc la déposition de ces dépôts dans les installations et les pipelines. D'autant plus, la présence de matériaux non magnétiques, conduit à la diminution du moment magnétique total de l'échantillon.

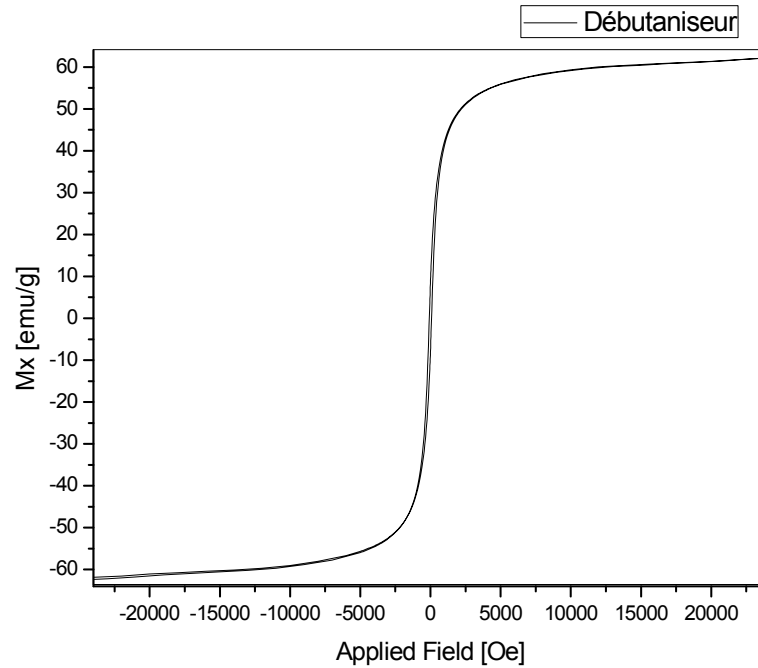


Figure 4.78 : Cycles d'hystérésis du dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats « Débutaniseur » (Unité 3).

L'aimantation rémanente (M_r) du dépôt récupéré du séparateur du gaz «Dééthaniseur» est de $466.85 \cdot 10^{-3} \text{ emu/g}$ et 8.278 emu/g pour le dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats «Débutaniseur». Les valeurs de coercivité (H_c), ont été notées 61.141 Oe pour le dépôt récupéré du séparateur du gaz « Dééthaniseur» et 82.993 Oe pour le dépôt récupéré du séparateur GPL/condensats «Débutaniseur». Ces données confirment la propriété magnétique mi-durs des dépôts récupérés du séparateur du gaz «Dééthaniseur» et ceux récupérés du séparateur LPG/condensats «Débutaniseur», car les valeurs du H_c sont supérieures à 12.566 Oe et inférieures à 125.66 Oe .

Tableau 4.14: Valeurs de l'aimantation à saturation M_s , de l'aimantation rémanente M_r , du champ coercitif H_c et le rapport de quadrature (M_r / M_s) (Unité 3).

Echantillons	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)	(M_r / M_s)
Dééthaniseur	5.099	$466.85 \cdot 10^{-3}$	62.331	0.092
Débutaniseur	62.227	8.135	84.007	0.131

Le rapport de quadrature (M_r/M_s) est inférieur à 0.5 pour les dépôts «Dééthaniseur» et « Débutaniseur», ce qui confirme l'état ferromagnétique des deux dépôts [148].

Discussion

L'exploitation des différents résultats accomplis par VSM, a montré que les échantillons prélevés en tête de puits ont un comportement paramagnétique cela est justifié par l'abondance des dépôts de sel tels que la calcite et l'halite. En outre, un comportement ferromagnétique pour les échantillons prélevés du traitement de gaz, prélevés du séparateur du gaz et de ceux du séparateur GPL/condensat. Ceci est expliqué par la présence d'oxydes de fer, matériau majoritaire dans les échantillons de la poudre noire. A travers, ces résultats relatant les différents comportements des constituants de ces dépôts, des solutions de filtration peuvent être suggérées pour permettre la récupération à la fois, les compositions magnétiques et non magnétiques.

Chapitre 5 :

Synthèse

expérimentale de

formation de poudre

noire

Dans l'objectif de s'imprégner lisiblement, de la nature des compositions des dépôts générés dans les installations de production et du transport du gaz, l'étude a été réalisée dans un réacteur HPHT dans les conditions décrites dans le chapitre 03 en considérant deux milieux principaux en interactions avec les matériaux de transport sur sites de traitement et canalisations de transport, en l'occurrence : l'eau de gisement et le gaz et des impuretés y présentes.

5.1 Effet de présence de l'eau de gisement sur la formation de la poudre noire

5.1.1 L'étude minéralogique par DRX du dépôt récupéré

Les résultats de l'étude minéralogique par diffraction des rayons X (DRX), du dépôt récupéré après réaction, sont présentés sur la **figure 5.1**.

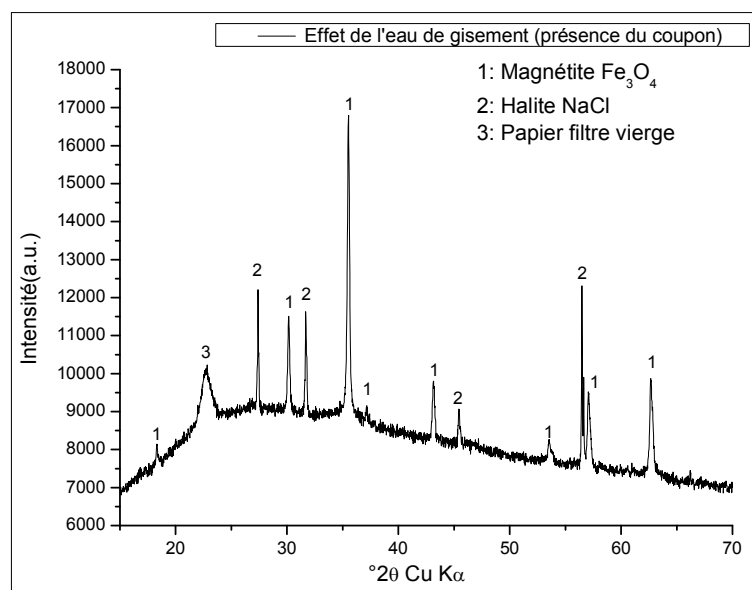


Figure 5.1: Diffractogramme DRX du dépôt synthétisé.

L'examen du spectre du dépôt synthétisé, montre que cette formation est dominée par des pics d'oxyde de fer de type magnétite Fe_3O_4 . Ce dernier est observé à des valeurs de 2θ : 18.36°, 30.10°, 35.51°, 37.20°, 43.24°, 53.40°, 57.10° et 62.61°. Des quantités supplémentaires d'halite ($NaCl$) sont également détectées à des valeurs de 2θ : 27.36°, 31.70°, 45.35° et 56.47°. Le pic à la valeur de 2θ : 22.70° est attribué au papier filtre vierge, utilisé lors de filtration du fluide post-réaction.

5.1.2 L'étude de la morphologie à l'aide d'un MEB/EDX du dépôt récupéré

Les résultats de l'étude de la morphologie des particules et du pourcentage massique des éléments à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) couplée à une spectroscopie à dispersion d'énergie précise (EDX) du dépôt synthétisé sont présentés sur la **figure 5.2**. Le résultat de la caractérisation par MEB/EDX corrobore avec celui obtenu par DRX, le dépôt synthétisé est constitué d'oxyde de fer (Fe 38.28%, O 25.91%) avec une structure feuillée apparente au rose de sable et d'halite NaCl (Na 14.43%, Cl 14.89%) avec des traces d'autres éléments.

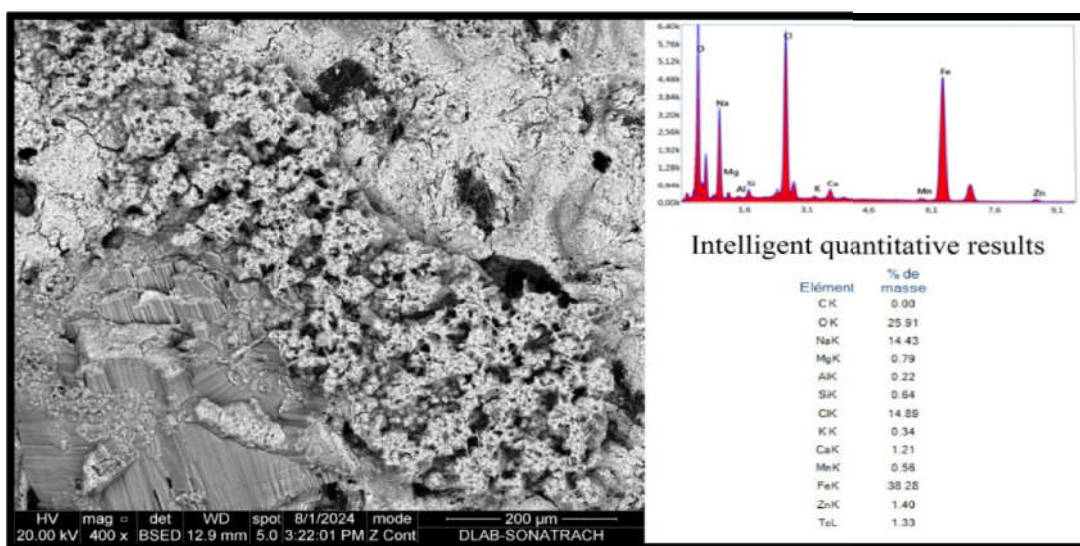


Figure 5.2: Photomicrographies MEB-EDX du dépôt synthétisé, les particules varient de 200µm à un grossissement de 400x.

5.1.3 L'étude de la morphologie à l'aide d'un MEB/EDX du le coupon

Les résultats relatifs aux dépôts formés sur le coupon utilisé durant nos expériences sont présentés sur la **figure 5.3**.

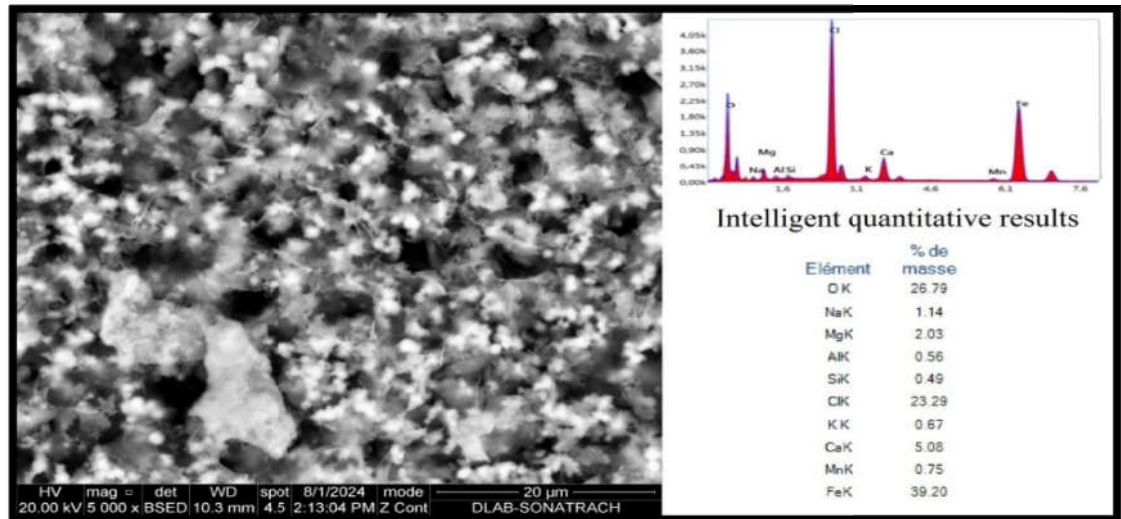
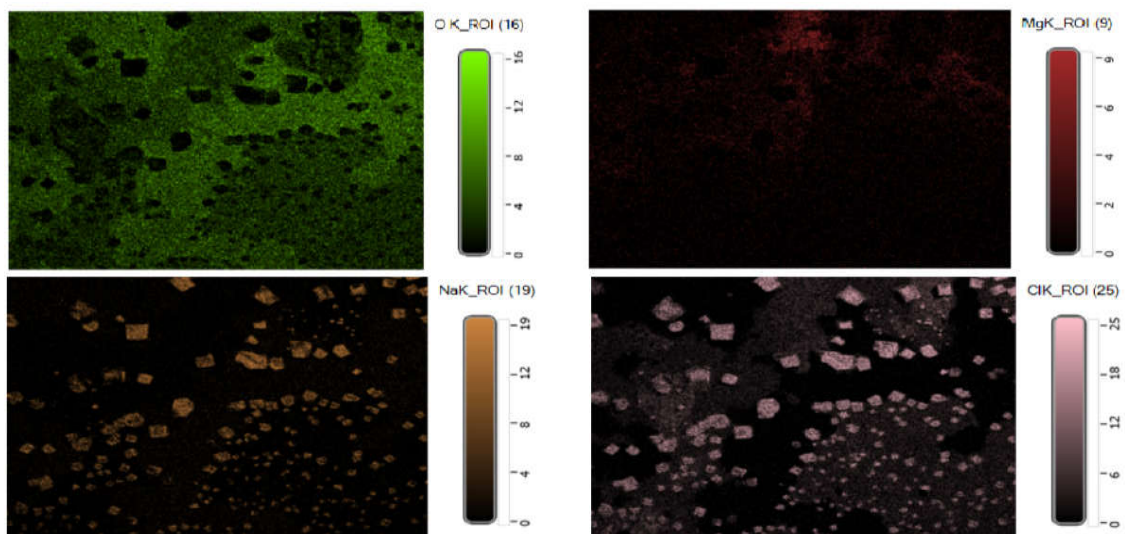


Figure 5.3: Photomicrographies MEB-EDX du coupon, les particules varient de 20µm à un grossissement de 5000x.

Le dépôt formé à la surface du coupon est constitué remarquablement par des oxydes de fer (Fe 51.91%, O 26.43%) où les particules qui possèdent une structure lamellaire. Ces derniers forment progressivement une chaîne signe d'une roche poreuse. En outre, on observe des grains qui sont de forme arrondie et constitués d'un pourcentage du Cl de 9.92% qui est dû probablement à la présence des chlorures de fer, avec des traces d'autres éléments, révélés par une analyse plus poussée dite Mapping EDX, à l'exemple de la présence des éléments (Mg, Na, Ca, Mn), en plus du Si et Fe, comme le montre la **figure 5.4**.



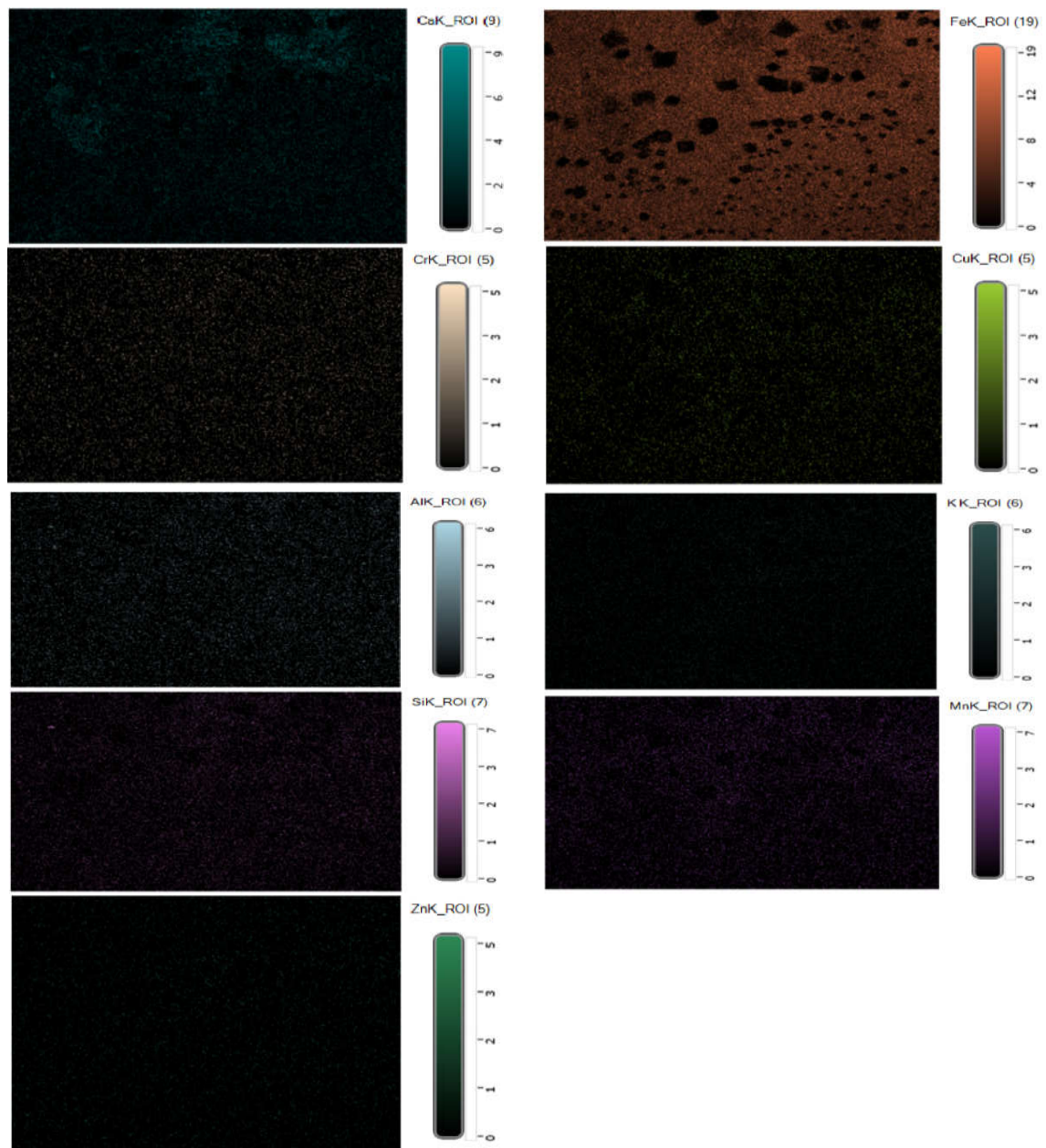


Figure 5.4 : EDX Mapping du coupon en acier X70, les particules varient de 1mm à un grossissement de 100x.

5.2 Effet de présence du gaz brut sur la formation de la poudre noire

5.2.1 L'étude minéralogique par DRX du dépôt récupéré

Le résultat d'identification par DRX du dépôt récupéré après réaction est présenté sur la figure 5.5.

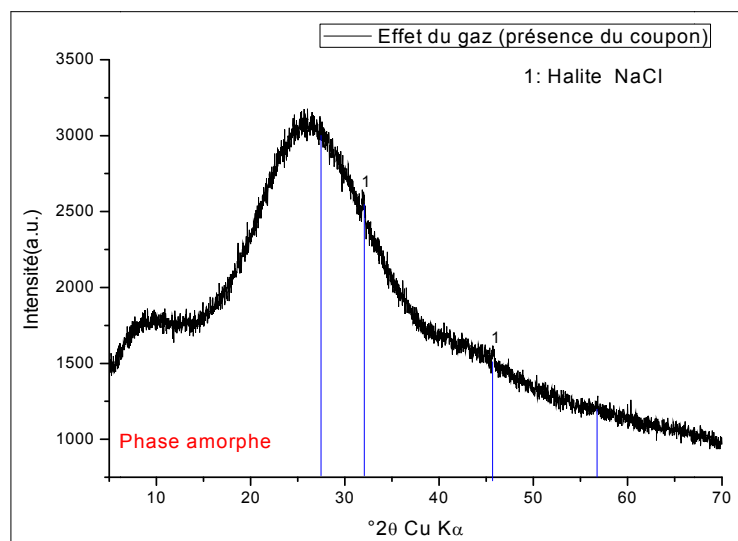


Figure 5.5: Diffractogramme DRX du dépôt synthétisé.

On observe que le dépôt a une structure amorphe, difficilement exploitable, au vu de la faible quantité du dépôt. Cependant, des traces de NaCl sont également détectées à des valeurs de 2θ : 32.01° et 33.86° .

5.2.2 L'étude de la morphologie à l'aide d'un MEB/EDX du dépôt récupéré

Les résultats de l'étude de la morphologie et du pourcentage massique des éléments des particules formées obtenus à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) couplée à une spectroscopie à dispersion d'énergie précise (EDX), sont présentés sur la figure 5.6.

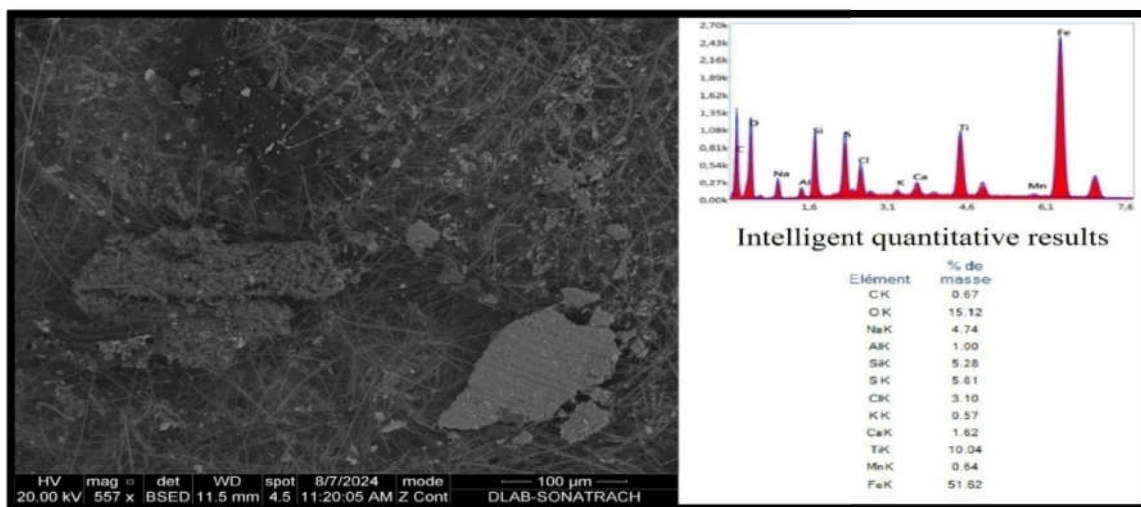


Figure 5.6 : Photomicrographies MEB-EDX du dépôt, les particules varient de $100\mu\text{m}$ à un grossissement de 557x.

D'après le résultat de la caractérisation par MEB/EDX, le dépôt est formé probablement des oxydes de titane (Ti 10.04%, O 15.12%) et des oxydes de fer (Fe 51.62%, O 15.12%) avec une structure laminaire rocheuse, on note également la présence d'halite NaCl (Na 4.74%, Cl 3.10%), ce qui confirme les résultats obtenus par DRX. En plus, il a été observé des traces de carbonate de calcium (Ca : 1.62%, C : 0.67%, O : 15.12%), et de sulfure de fer (Fe : 51.62%, S 5.61%), et la présence du quartz (Si : 5.28%, O : 15.12%).

5.2.3 L'étude de la morphologie à l'aide d'un MEB/EDX du coupon récupéré

Les résultats de l'étude de la morphologie des particules et du pourcentage massique des éléments des dépôts sur le coupon utilisé durant l'expérience sont présentés, de même que les précédents sur la **figure 5.7**.

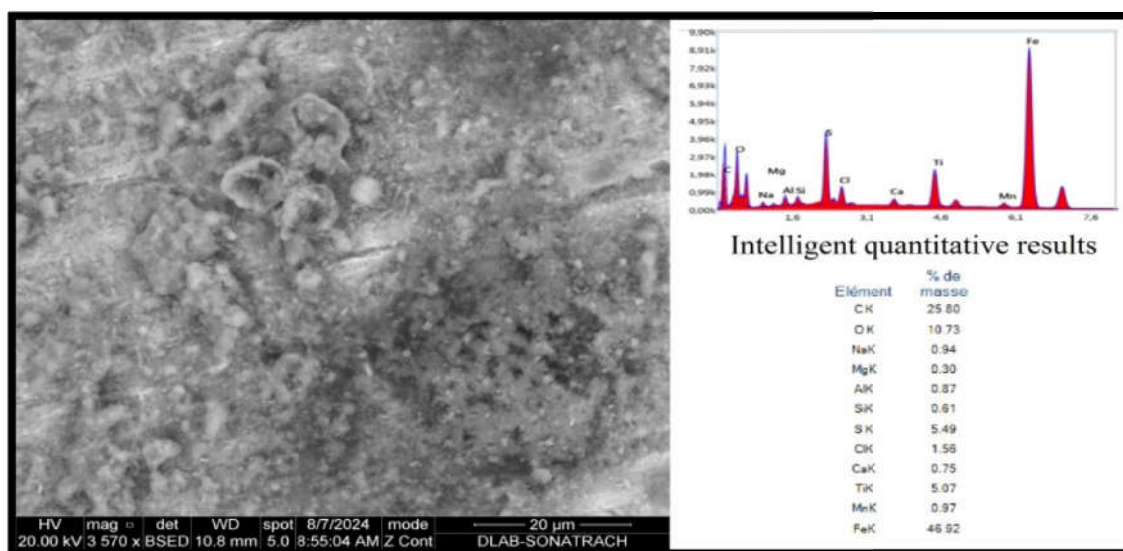


Figure 5.7 : Photomicrographies MEB-EDX du coupon, les particules varient de 20µm à un grossissement de 3570x.

L'exploitation de cette photomicrographie révèle que le dépôt formé à la surface du coupon est vraisemblablement de l'oxyde de fer (Fe : 46.92%, O : 10.73%) et des oxydes de titane (Ti : 5.07%, O : 10.73%), avec apparition du carbonate de fer (Fe 46.92%, 10.73%, C 28.80%). En outre, un pourcentage remarquable du soufre de 5.49% peut indiquer la présence de sulfure de fer additivement à la présence du chlorure de fer (Cl : 1.56%). En plus de ces éléments présents, une analyse EDX plus poussée a révélé, d'autres éléments responsables des dépôts minéraux (Na, Mg, Ca, Mn), comme le montre la **figure 5.8**.

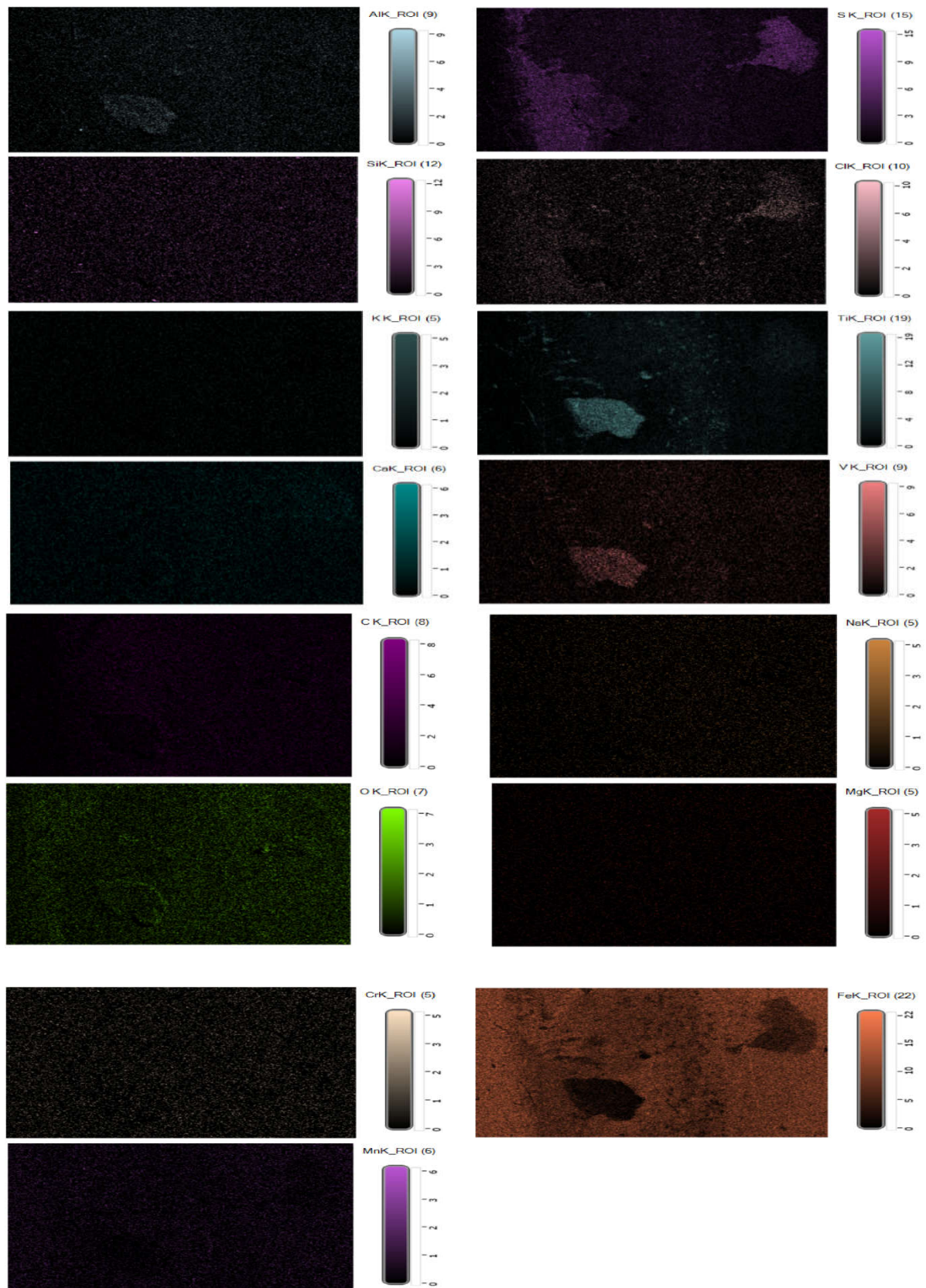


Figure 5.8 : EDX Mapping du coupon en acier X70, les particules varient de 1mm à un grossissement de 100x.

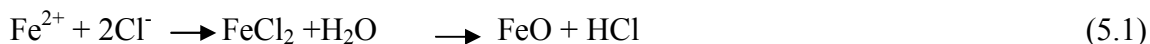
5.3 Interprétations des résultats de synthèse des dépôts de poudre noire

La poudre noire se présente sous la forme de particules fines. D'après les résultats de l'étude analytique cette poudre ayant des propriétés ferromagnétiques connus pour leur caractère pyrophorique. L'existence de ce type de déposition peut avoir de graves répercussions sur la fiabilité et l'exploitation des gazoducs, entraînant un dysfonctionnement des équipements et par conséquent des précautions de prévention et de sécurité sont primordiales à tous les niveaux (installations, canalisations, station de pompage, filtres, maintenance périodique et raclage...).

Il est essentiel de comprendre les paramètres favorisant la formation de ce dépôt pour pouvoir planifier des mesures d'atténuation appropriées. Cette synthèse expérimentale est appliquée dans un réacteur HTHP (Haute température haute pression) en dynamique à des conditions de température de 60°C et pression de 40bar choisies selon les paramètres réels dans les installations. A la lumière des caractérisations des dépôts obtenus, ces paramètres sélectionnés favorisent la formation d'un dépôt noir remarquablement des oxydes de fer, chlorure de sodium, carbonate de calcium, sulfure de fer et quartz, et par projection avec les résultats des dépôts réels, on trouve des similarités en terme de la structure visuelle et de la composition et de ce fait, on peut conclure que les paramètres de pression et température appliqués favorisent la formation d'un dépôt noir.

Comme les paramètres de la température et pression ont un effet sur la formation du dépôt, l'eau de gisement et le gaz ont un effet sur la nature des compositions formées. D'une part, l'eau de gisement et sa composition, favorisent la formation d'oxydes de fer, le chlorure de fer et le chlorure de sodium, notamment dû à la présence des éléments chlore, sodium, calcium et des traces de fer. De ce fait, on peut dire, que la source du fer qui est l'élément principal de la poudre noire est, entre autres, l'eau de gisement. D'autres parts, pour examiner cette hypothèse, d'autres expériences sont réalisées en présence de gaz et du coupon où les résultats montrent que la déposition d'un dépôt noir constitué d'oxyde de fer, sulfure de fer, carbonate de fer et chlorure de fer. En se basant sur la composition en gaz acides tels que (H_2O , CO_2 et H_2S), l'oxydation du coupon est affectée par la formation du sulfure de fer, carbonate de fer. Ces derniers favorisent la formation d'oxyde de fer selon les réactions (Eq.2.33 - Eq.2.35 en chapitre 2 et Eq.4.12 en chapitre 4). Le chlorure de fer peut inciter la formation d'oxyde de fer selon la réaction (5.1) [149]. La source du

fer provient soit des traces d'ions de fer révélés dans l'eau de gisement ou bien de l'oxydation des matériaux des installations :



Afin d'élucider et de confirmer les conclusions des résultats concernant les dépôts synthétisés, nous avons jugé nécessaire de procéder à une étude comparative aux échantillons réels générés dans les installations de transport du gaz vers les installations de d'expédition ou de liquéfaction du gaz. Les zones les plus indiqués semblent, les prélèvements dans les stations de pompage et les particules retenus en ligne dans les filtres à cartouches.

Ainsi, trois échantillons, ont fait l'objet de cette étude et dénommés comme suit :

- Poudre noire/cartouche « phase 1 » (majoritairement magnétique) + autres minéraux et sable.
- Poudre noire/ cartouche « phase 2 » (majoritairement non-magnétique minéraux et sable) + autres oxydes de fer.
- Poudre noire transport -filtrée

Les séparations sélectives et la filtration des différentes phases ont été réalisées sur plaque magnétique comme indiqué dans le chapitre 3, figures (3.5) et (3.6).

5.4 Caractérisation des échantillons réels de poudre noire transportés

5.4.1 L'étude minéralogique par DRX

- *Poudre noire/cartouche « phase 1 » (majoritairement magnétique) + autres minéraux et sable.*

Le diffractogramme DRX du dépôt poudre noire/cartouche « phase 1 » (**figure 5.9**) est dominé par les composés de fer, tandis que le SiO_2 est présent dans une certaine proportion à des valeurs de 2θ : 26.68° , 44.52° et 50.13° . La poudre noire est présente sous forme d'oxydes de fer, principalement Fe_3O_4 observé à des valeurs de 2θ : 18.32° , 30.05° , 35.45° , 43.30° , 57.17° et 62.77° suivi des oxy-hydroxyde de fer de type lépidocrocite examiné à des valeurs de 2θ : 14.14° , 27.29° , 31.88° et goethite repéré à des valeurs de 2θ : 20.98° ,

33.31°, 36.57°. Tandis que le FeCO_3 et le CaCO_3 sont moins présents, ils sont observés respectivement à des valeurs de 2θ : 24.75° et 29.33°.

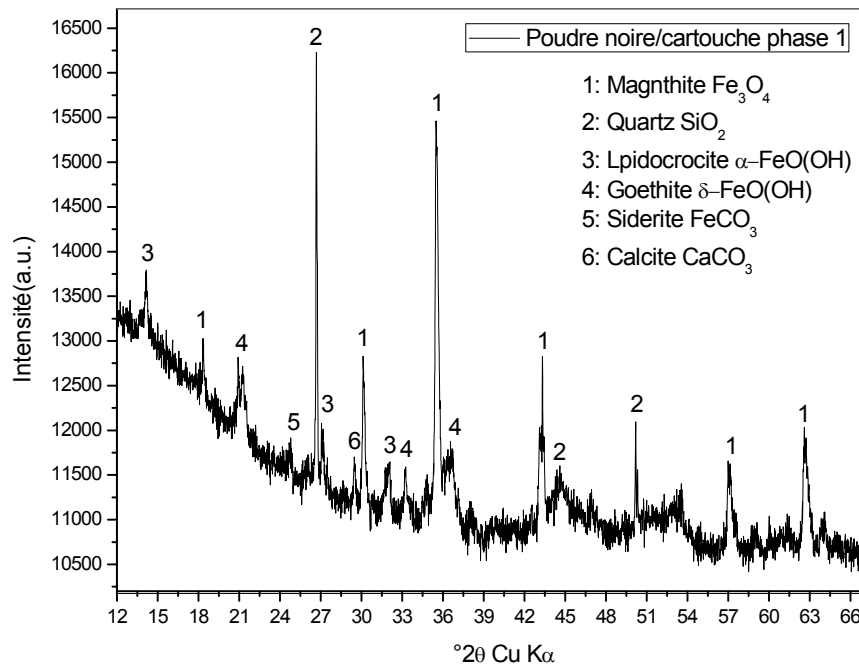


Figure 5.9 : Spectre DRX de poudre noire/cartouche « phase 1 » (majoritairement magnétique) + autres minéraux et sable.

- **Poudre noire/ cartouche « phase 2 » (majoritairement non-magnétique minéraux et sable) + autres oxydes de fer.**

La **Figure 5.10** montre les résultats de l'identification DRX du dépôt poudre noire/ cartouche « phase 2 ». Le dépôt est composé de quartz; à des valeurs de 2θ : 20.98°, 26.67°, 39.55°, 40.28°, 45.80°, 50.12°, 54.90° et 60.09°. Ainsi les oxydes de fer de type magnétite observé à des valeurs de 2θ : 36.60° et 42.58° et les oxy-hydroxyde de fer ; lépidocrocite est observé à 68.32°. En outre, les carbonates de calcium ; calcite à 59.95°.

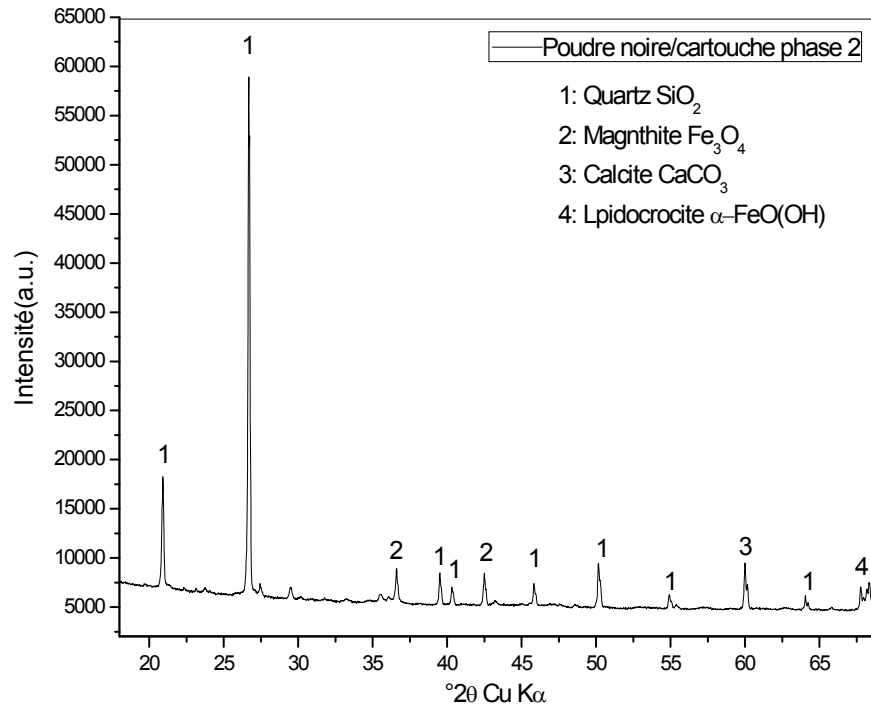


Figure 5.10 : Spectre de poudre noire/ cartouche « phase 2 » (majoritairement non- magnétique minéraux et sable) + autres oxydes de fer.

- ***Poudre noire transport –filtrée***

L'évaluation des résultats du dépôt poudre noire transport et filtrée, présentés dans la **figure 5.11**, a révélé que la composition est principalement formée d'oxydes de fer ; magnétite Fe_3O_4 qui est observée à des valeurs de 2θ : 30.27° , 35.55° , 43.31° , 57.17° et 62.61° . En outre, le quartz est observé à des valeurs de 2θ : 21.10° , 26.89° et 49.41° .

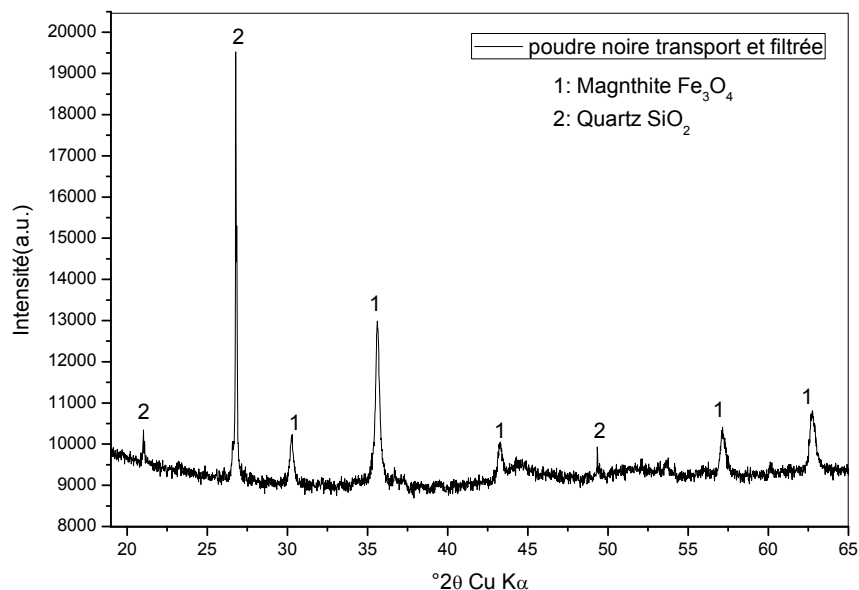


Figure 5.11 : Spectre DRX de poudre noire transport et filtrée

5.4.2 L'étude de la morphologie à l'aide d'un MEB/EDX

Les études MEB/EDX des particules de poudre noire révèlent différentes structures morphologiques :

- *Poudre noire/cartouche « phase 1 » (majoritairement magnétique) + autres minéraux et sable.*

L'échantillon poudre noire/cartouche « phase 1 » (**figure 5.12**) est constitué d'un nombre de petits grains arrondis (globulaires) d'environ 1 μm qui sont soudés les uns aux autres pour former des agrégats. Le spectre obtenu par EDX montre des pics de fer (59.90 %) et d'oxygène (25.57 %), impliquant la présence d'oxydes et oxy-hydroxyde de fer déjà visibles dans les résultats DRX. Nous avons également noté la présence d'autres éléments de SiO_2 et de CaCO_3 où le carbone (0,56%) silicium (1.19%) et de calcium (1.09%).

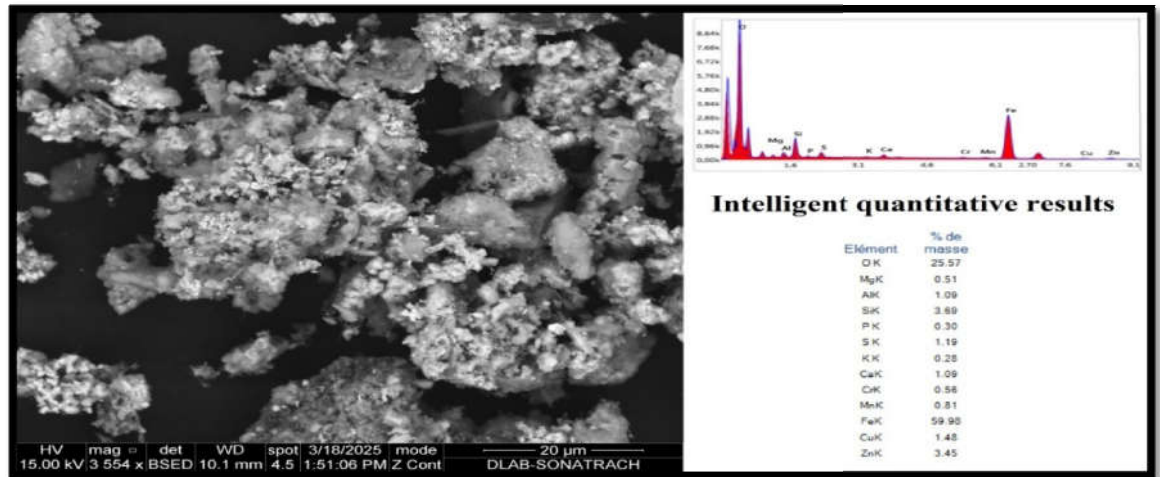


Figure 5.12 : Photomicrographies MEB du dépôt poudre noire/ cartouche « phase 1 », les particules varient de 20µm à un grossissement de 3554x.

- *Poudre noire/ cartouche « phase 2 » (majoritairement non-magnétique minéraux et sable) + autres oxydes de fer.*

L'image de l'échantillon poudre noire/ cartouche « phase 2 » est présentée sur la **figure 5.13**. Les particules ont une structure lamellaire (feuillets). Elles forment progressivement une chaîne, similaire à une roche poreuse. En outre, on peut observer des grains de forme arrondie. Le spectre obtenu par EDX montre la présence de silicium (13.17%), d'oxygène (35.63%) et de calcium (2.19%), confirmant la présence de SiO_2 et de CaCO_3 (C, 0,47%), ainsi que la présence de Fe (39.90%), sous forme d'oxyde et oxy-hydroxyde de fer, par rapport aux résultats obtenus par DRX.

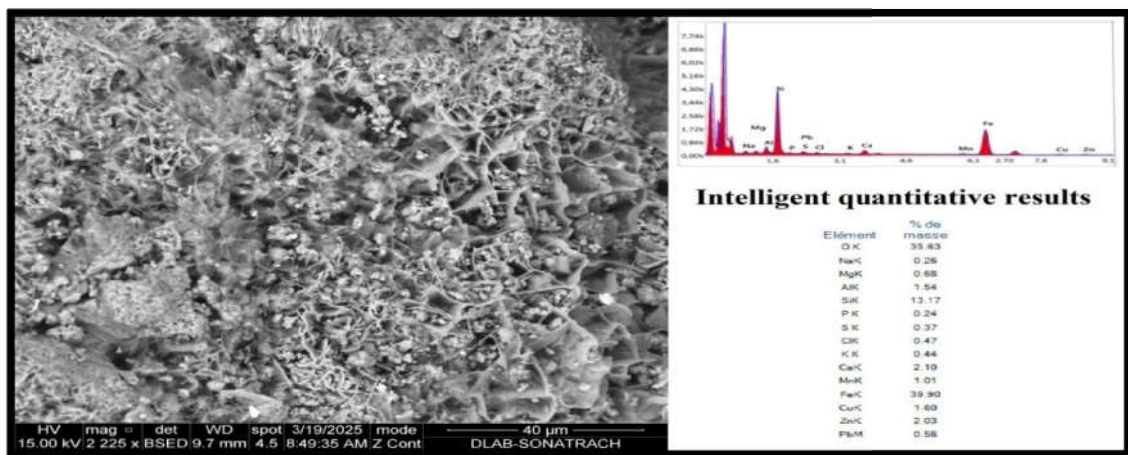


Figure 5.13 : Photomicrographies MEB du dépôt poudre noire/ cartouche « phase 2 », les particules varient de 40µm à un grossissement de 2225x.

- **Poudre noire transport –filtrée**

Le dépôt poudre noire transport et filtré (**figure 5.14**) est constitué d'un nombre de grains de forme arrondis (globulaires), d'une structure mamelonnée et d'aspect «cotonneux», sont fusionnés pour former des agrégats de forme aléatoire. Ces formes présentent également de nombreux interstices similaires à une roche poreuse. Le spectre EDX montre des pics de fer (62,14%) et d'oxygène (28,06%), ce qui prouve l'existence d'oxydes de fer, ainsi que de sulfure de fer avec un pourcentage de soufre de (3,50%). Ces résultats sont cohérents avec ceux de obtenus par DRX.

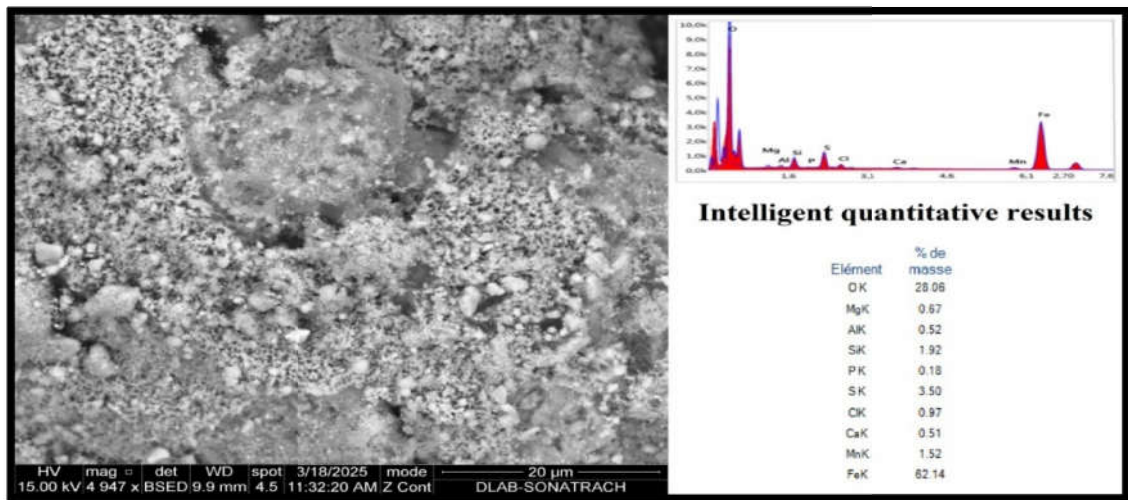


Figure 5.14 : Photomicrographies MEB du dépôt poudre noire transport et filtrée, les particules varient de 20µm à un grossissement de 4947x.

5.4.3 L'étude de distribution de taille par granulométrie laser

Les mesures granulométriques des dépôts sont un excellent indicateur de la présence de la poudre noire générée au cours des étapes de traitement du gaz. Les résultats sont présentés sous forme d'histogrammes typiques. L'abscisse (X), indique le diamètre des grains en µm et l'ordonnée (Y) avec deux échelles : L'échelle de gauche est relative aux pourcentages (%) des fractions lues sur la courbe de fréquence ; l'échelle de droite indique le pourcentage cumulé (%) de la courbe cumulée (forme en « S »). Les courbes de distribution granulométriques relatives aux trois échantillons examinés sont présentées sur les figures (5.15, 5.16, 5.17).

- *Poudre noire/cartouche « phase 1 » (majoritairement magnétique) + autres minéraux et sable.*

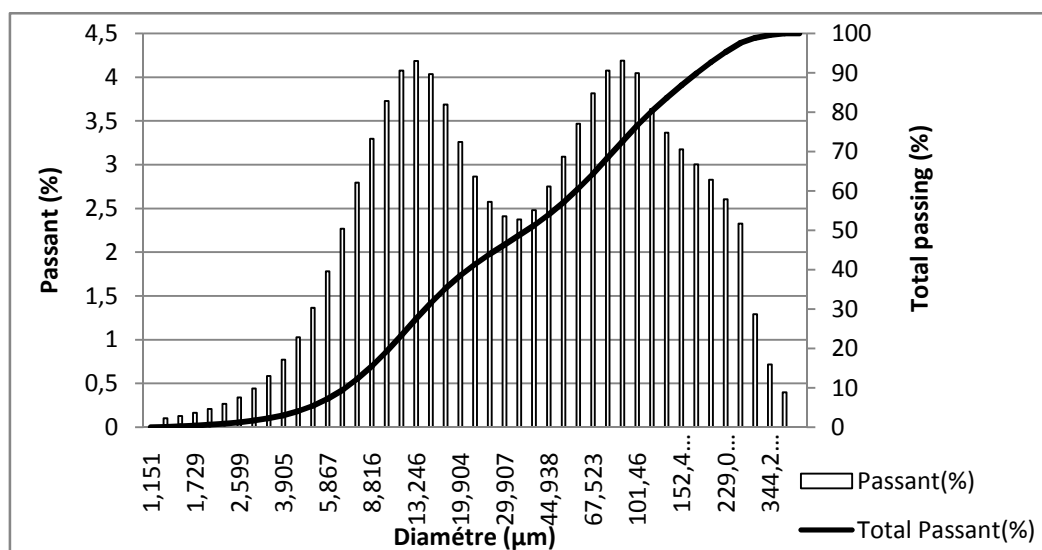


Figure 5.15 : Courbe de distribution granulométrique de poudre noire/cartouche « phase 1 » (majoritairement magnétique) + autres minéraux et sable.

- *Poudre noire/ cartouche « phase 2 » (majoritairement non-magnétique minéraux et sable) + autres oxydes de fer.*

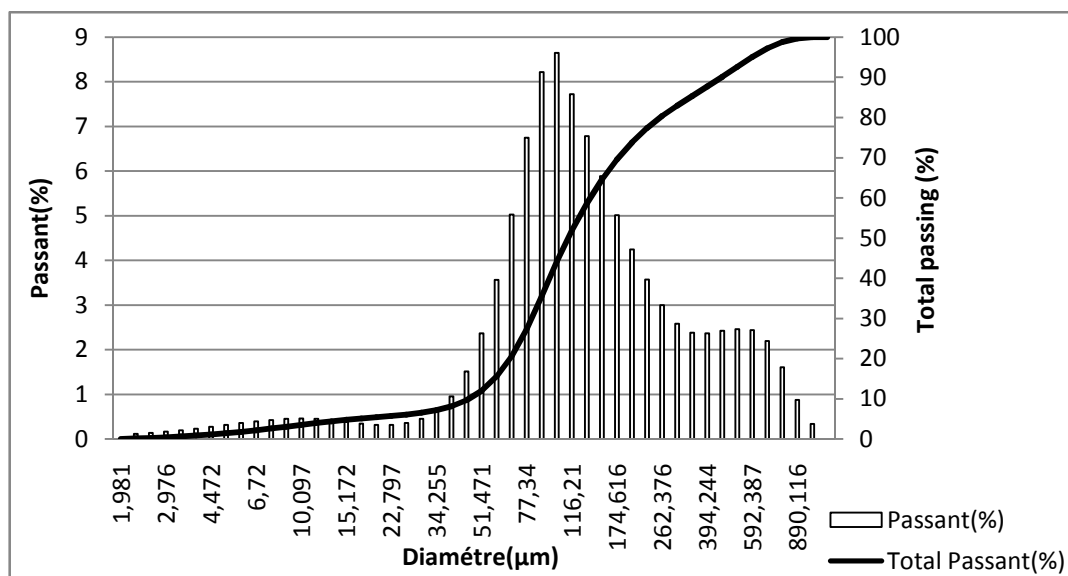


Figure 5.16 : La distribution granulométrique poudre noire/cartouche «phase 2» (majoritairement non- magnétique minéraux et sable) + autres oxydes de fer.

- Poudre noire transport –filtrée

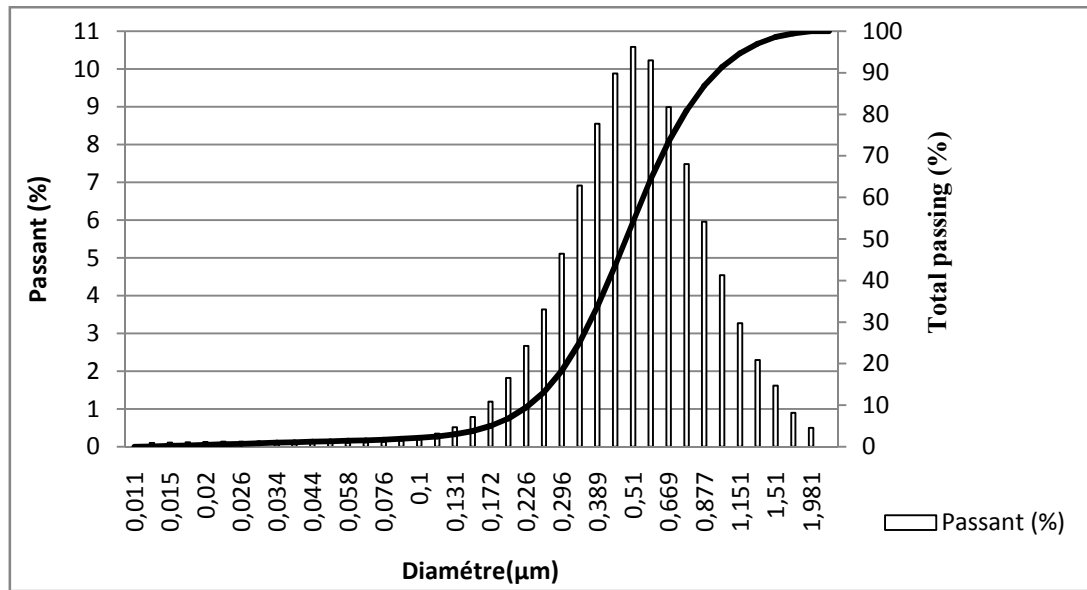


Figure 5.17 : Courbe de distribution granulométrique de poudre noire transport et filtrée.

Le récapitulatif des résultats ressortis des distributions granulométriques est résumé dans le **tableau 5.1**

Tableau 5.1 : Résultats de la distribution granulométrique.

Position	Nature de la courbe de fréquence	Population de grains (μm)	Taille médiane (μm)	Span
Poudre noire/ cartouche « phase 1 »	Homogène Bimodale	1.31 à 394.244	36.71	4.60
Poudre noire/ cartouche « phase 2 »	Hétérogène plurimodale	2.26 à 1019.515	112.45	3.58
Poudre noire transport et filtré	Homogène unimodal	5.86 à 890.116	217.08	1.51

Discussion

La courbe de fréquence du dépôt poudre noire/ cartouche « phase 1 » est homogène bimodale avec une population de grains variant entre 1.31 μm et 394.244 μm , la taille médiane des grains est de 36.71 μm et la largeur de la distribution est de 4.60. Pour le dépôt

poudre noire/cartouche « phase 2 » la courbe de fréquence est hétérogène plurimodale avec une population de grains de 2.26 μm à 1019.515 μm et une taille médiane de 112.45 μm et la largeur de la distribution est de 3.58. Pour le dépôt poudre noire transport et filtré, la courbe de fréquence est homogène unimodal, la population de grains varie de 5.86 μm à 890.116 μm avec une taille médiane de 217.08 μm avec une distribution plus étroite que dans les autres positions.

L'analyse granulométrique a mis en évidence la présence d'une population de grains variant entre 1.31 μm et 1019.515 μm . Le dépôt poudre noire transport et filtré présente une population de grains varie de 5.86 μm à 890.116 μm , d'après les résultats DRX, ce dépôt composé d'oxyde de fer et du quartz, par conséquent, cette composition est difficilement exploitable pour se prononcer sur la partie réelle de la poudre noire.

Une séparation par magnétisation peut aider à comprendre la distribution de taille des particules. La taille des particules des dépôts poudre noire/cartouche « phase 1 »: des oxy-hydroxyde de fer et des oxydes de fer sont plus fines que celle des dépôts poudre noire/cartouche « phase 2 »:formés majoritairement de quartz. Ceci confirme les résultats obtenus précédemment, à savoir : la taille des particules des oxydes et oxy-hydroxyde de fer sont plus fines que celle des sels.

Conclusion générale

La formation de la poudre noire dans les installations de production, de traitement et de transport des hydrocarbures est un phénomène complexe dont les dépôts se forment avec différentes formes minéralogiques et s'agglomèrent le long de la chaîne de valeur à des quantités diverses et à des tailles variables.

La génération de la poudre noire dans les installations de la chaîne de valeur gazière de la SONATRACH a été élucidée dans les complexes de traitement du gaz, production du GPL et leur transport depuis la tête de puits, au passage par différentes sections de traitement jusqu'à la purification totale.

L'analyse des poudres noires et de leurs dépôts le long de cette chaîne est une tâche cruciale pour les opérateurs des champs gaziers et de l'industrie. Cette caractérisation permet d'adopter des stratégies idoines pour lutter contre ce phénomène. L'identification des constituants de ces échantillons permet de déterminer leurs causes profondes. La présente étude nous a permis de révéler les compositions principales des dépôts examinés à partir des échantillonnages au niveau des sites de production du gaz et GPL Algérien. Les conclusions et les perspectives les plus attirantes de cette étude sont scindées en trois parties :

1. Formation de la poudre noire sur sites de production et traitement du gaz

- Les propriétés et la composition des échantillons dépendent étroitement de sa position dans le processus de production et de traitement du gaz et par conséquent des conditions de fonctionnement de l'installation et des équipements étudiés telles que la composition du gaz, la pression et la température.
- L'analyse physique a révélé la présence d'humidité dans l'ensemble des échantillons. Sa teneur est due principalement à la présence de vapeur d'eau dans le gaz, ce qui est une des sources de corrosion des installations.
- L'examen des résultats des caractérisations minéralogiques DRX/FRX et MEB/EDX, ont révélé que les compositions élémentaires chimiques des dépôts, sont constituées majoritairement de composés ferreux. Les dépôts sont principalement formés d'oxydes de fer de type magnétite Fe_3O_4 et hématite Fe_2O_3 , d'oxy-hydroxyde de fer de type goethite $\alpha\text{-FeO(OH)}$ et de sulfure de fer de type pyrite FeS_2 . Ce résultat et l'apparition des différentes formes du fer, sont fortement liés à la composition du fluide en tête de puits, la présence des ions de fer, les paramètres opératoires et les

réactions mises en jeu en différentes positions de production sur site, traitement et séparation des hydrocarbures gazeux

- De cette caractérisation précédente, la connaissance des mécanismes et la source d'accumulation a été également accomplie. Ainsi, la formation complexe dans les sections de traitement et en amont des canalisations peut se manifester par un mécanisme direct ou indirect, selon les contaminants du gaz et réapparition des traces de produit de combustion de la matière organique. Dans les conditions de température de séparation des hydrocarbures C_1 à C_4 , les précipités d'oxydes de fer formés, subissent une transformation des oxy-hydroxydes de fer en formes plus oxydées (magnétite, hématite) générant des caractères magnétiques différents.
- Ces résultats ont été confirmés, grâce à la contribution probante de l'analyse de composition par CHNOS et l'analyse thermique par ATG. En effet, à travers les résultats des pertes de masse ATG, certains dépôts récupérés en tête de puits, section de déshydratation, section de séparation (déethaniseur, débuthaniseur) subissent des pertes de masses progressives et des transformations thermiques. Trois zones de pertes de masse sont élucidées, attribuées à l'élimination de l'eau, combustion de la matière organique et changement de phases des oxydes de fer générés.
- La combustion partielle des contaminants organiques à des températures de fractionnement au niveau du déethaniseur et débuthaniseur a été évaluée par l'analyse élémentaire CHNOS à titre d'exemple (6.33% C, 5.53%H, 43.5%O) ce qui explique la réapparition des vapeurs de CO_2 et H_2O , responsables des réactions de déposition d'une partie de la poudre noire. A ces températures dans les unités de séparation, les oxydes de fer formés se transforment vraisemblablement à d'autres formes oxydées qui se traduisent par la variation de leur comportement magnétique et par conséquent leur déposition par interaction dans le fluide transporté vers des zones lointaines dans les canalisations.
- L'étude du comportement magnétique par magnétométrie « VSM » est exploitée à la fois pour confirmer le caractère magnétique dans certains dépôts depuis la tête de puits jusqu'à la purification complète du gaz sur sites. Et pour élucider les formes des différents oxydes générés. Les résultats accomplis par VSM, ont montré que les échantillons prélevés en tête de puits ont un comportement paramagnétique cela est justifié par l'abondance des dépôts de sel tels que la calcite et l'halite. En outre, un comportement ferromagnétique pour les échantillons prélevés du traitement de gaz,

récupérés du séparateur du gaz et dépôt récupérés du séparateur GPL/condensat est expliqué par la présence d'oxydes de fer, matériau majoritaire dans les échantillons de la poudre noire. La présence de la matière organique, à l'image des résultats de l'analyse CHNOS conduit à la diminution du moment magnétique et donc la déposition de ces dépôts dans les installations et les pipelines.

- Afin de se prononcer concrètement sur la nature de ces différentes compositions, particulièrement, les oxydes de fer, sulfures de fer et autres formes oxydes de fer dans les installations, une technique décisive a été introduite, à savoir la spectrométrie Raman dans le domaine spectral d'environ 100 à 1600 cm^{-1} . Cette technique, nous a permis d'identifier les formes générées : les oxydes de fer et les oxy-hydroxyde de fer, notamment : magnétite, lépidocrocite, hématite, goethite. Cette technique a été également d'un apport positif, dans la mesure où les autres compositions minérales ont été identifiés : les halités (NaCl), les silices (SiO_2) et carbonate de calcium (CaCO_3).
- L'étude approfondie de la distribution de taille granulométrique est décisive pour se prononcer sur les dépositions, les agglomérations et le type de mécanismes de formation mis en jeu. Ainsi une nette variation des dimensions des particules le long de la chaîne de production et de transport du gaz a été constatée. En effet, l'analyse granulométrique a mis en évidence, la présence principale d'une population de grains variant entre 0.17 μm et 394.24 μm . Cette taille granulométrique peut atteindre des valeurs encore plus grandes dans le cas où les dépôts de poudre noire sont associés à d'autres minéraux, à l'exemple de la silice (entraînement du sable), sels ou encore des dépôts organiques.
- L'ensemble des échantillons des dépôts prélevés en tête de puits : sels, minéraux ou précipités à base de carbonate de calcium ou de baryte présente des grosses tailles granulométriques. La taille des particules des dépôts prélevés dans le process de traitement : des oxy-hydroxyde de fer et des oxydes de fer sont plus fines que celle des dépôts prélevés en tête de puits. Le long du process de séparation et fractionnement du gaz, la poudre noire s'agglomère par l'effet magnétique ou par la présence de la matière organique, ce qui provoque la diminution du moment magnétique et donc la déposition de ces dépôts dans les installations et les pipelines.

2. Formation de la poudre noire sur sites de transport et rétention en ligne

Additivement au phénomène d'agglomération par interaction magnétique des fines particules identifiées sur sites de traitements du gaz et de leur déposition à des zones lointaines du transport, des expériences de synthèse de la poudre, pour simuler sa présence dans les installations, ont été menées dans un réacteur dynamique à haute température et haute pression (HTHP). Cette étude a été consolidée par une investigation analytique relative à la caractérisation des dépôts de poudre noire dans les installations de transport et des compositions retenues sur des filtres à cartouches en ligne.

Ainsi, la présence du gaz et d'eau de gisement ont clairement mis en évidence le phénomène de corrosion accompagné de la formation d'oxyde de fer, principalement en présence de l'eau de gisement, et dans le cas du gaz brut. Additivement à ces oxydes de fer, l'apparition des sulfures de fer a été également observée, ce qui est dû à une corrosion amorcée par les impuretés du gaz brut, notamment la présence de CO_2 , H_2O et H_2S .

Une étude comparative aux échantillons réels générés dans les installations de transport du gaz vers les installations d'expédition ou de liquéfaction, confirment clairement les dépositions des oxydes et sulfures de fer énumérés dans la synthèse à des conditions HPHT. A ces compositions, s'ajoute la présence des oxydes de fer de type magnétite, des oxy-hydroxydes de fer de type lépidocrocite et goethite, carbonate de fer de type sidérite et carbonate de calcium de type calcite, attribués aux particules transportées en aval des unités de traitements vers les canalisations de transport. D'autant plus, il a été amplement remarqué que ces échantillons sur plaques magnétiques révèlent la présence de deux compositions distinctes : magnétiques (oxydes de fer) et non magnétiques (sables et autres minéraux).

Des mécanismes, des voies et des sources de formation et d'agglomération de cette poudre ont été proposés, à l'issue des travaux expérimentaux réalisés. A travers, l'exploitation de ces différents résultats exposés et valorisés, il en ressort que :

- Une nette contribution de la composition des eaux de gisement, notamment la présence des ions ferreux, à l'apparition d'oxydes de fer en tête de puits.
- De même, l'identification des dépôts particuliers à base des sulfures de fer à ce niveau est indicatrice de la corrosion bactérienne.

- La corrosion chimique des installations de puits et des unités de surface contribue à ce dépôt.
- La composition minéralogique de la roche réservoir constitue un élément source de génération de cette poudre liée à la présence de l'élément fer, des sels (les halites, carbonates de calcium), et autres oxydes métalliques en particulier (Al, Si, Mn...).
- La composition chimique du gaz et les impuretés indésirables catalysent la formation chimique.
- La présence du soufre, l'oxygène, des traces d'eau et de dioxyde de carbone conduit à la formation réactionnelle de la poudre noire et de la corrosion des installations signe de ces dépôts particuliers.
- Dépôt des formes stables majoritaires des oxydes de fer, notamment la magnétite et l'hématite ;

Il l'en découle de l'étude analytique et la synthèse expérimentale, que des particules de la poudre noire dans le gaz brut et le GPL, sont générées dans la chaîne de valeur de production du gaz de la SONATRACH depuis l'amont jusqu'au complexe de liquéfaction et séparation. Ces résultats seront de grande utilité d'aide à la décision de mise en place des solutions de rétention en accord à la concentration et la nature des particules (composés de fer et autres minéraux) déposées ou déplacées.

3. Perspectives des travaux réalisés

A la lumière de tous ces résultats, des études complémentaires pour cerner les paramètres d'influence des mécanismes de sa formation dans les fluides gaz, GN, GNL et GPL et la prise en charge des déchets de PN générés, méritent d'être accomplies, conformément aux travaux et perspectives inscrites dans le cadre du projet R&D relatif à la problématique de la poudre noire à SONATRACH. Ainsi, en vue d'un apport positif de notre contribution et profitable aux solutions de filtration proposées dans le cadre de ce projet et de prise en charge des déchets de poudre noire générées dans les installations. Nous recommandons les deux points suivants :

- Accentuer les expériences dans les conditions réelles des différents traitements du gaz et de son transport, par l'étude de l'influence des additifs et formulations de traitement : inhibiteurs, les émulsifiants et les glycols de déshydratation et de

l'influence des fluides issus des puits de production avec la détermination des concentrations gravimétriques en toute positions.

- Affiner les résultats de séparations sélectives des deux phases transportées (magnétiques et non-magnétiques) pour isoler efficacement les oxydes de fer de type magnétique. Cette voie constituera une valorisation attrayante des déchets de poudres noire générés par les activités gazières et ce pour des applications prometteuses de ces compositions ferreuses.

Références

- [1] Monthly gas market report, GECF, February **2023**.
- [2] Global Voice of Gas, BY THE International Gas Union, Issue 1 | Vol 03, March **2023**: Global Gas report, International Gas Union, **2024**
- [3] Rapport annuel SONATRACH, **2023**.
- [4] Handbook of NATURAL GAS TRANSMISSION AND PROCESSING, Saeid Mokhatab , William A. Poe , John Y. Mak , 4th Edition - Elsevier, **2024**
- [5] Algérie Press Service (APS), « Gaz naturel : ressource incontournable dans la transition énergétique mondiale », **17/02/2024**.
- [6] S. Lamraoui, Z. Ihdene, S. Aoudj, R. Kadi, K. Guellil, B. Ikhlef, A. Ramdane, Black powder and mineral deposits in the LPG production and processing line: Analytical study and formation mechanisms, Engineering Failure Analysis 167 (**2025**) 108988.
- [7] S.BESSAM, « Etude des propriétés thermodynamique, structurales et de transport du méthane liquide et des mélanges d'hydrocarbures par dynamique moléculaire de corps flexible », Mémoire de magister université d'Oran département de chimie, **2008**, page 25-27-28.
- [8] A. Rojey, B. Durand, C. Jaffret, S. Julliani, M. Valais, Le gaz – Production, traitement transport, Edition technip, **1994**.
- [9] TC Energy and other pipelines, “Gas Quality Specifications”, September **2023**.
https://www.tccustomerexpress.com/docs/Gas_Quality_Specifications_Fact_Sheet.pdf.
- [10] N. Guendafa, N. Chaouch. Procédés de traitement du gaz naturel en Algérie: Module IV à Hassi R'mel Situation actuelle et perspectives, Edition Universitaire Européenne, **2020**.
- [11] M. Saeid, M. John, V. Jaleel and A.W.David , “Handbook of Liquefied Natural Gas”, Gulf Professional Publishing, **2014**.
- [12] NAFTAL, « Gaz de pétrole liquéfiés », site web :
<https://www.naftal.dz/fr/index.php/produits/particuliers/gpl>
- [13] Description of the hydrocarbon pipeline transport network and transport tariffs, report SONATRACH, **2024**. <https://sonatrach.com/wp-content/uploads/2024/02/description-du-reseau-de-transport-par-canalisation-des-hydrocarbures-tarifs-de-transport-annee-2024.pdf>.
- [14] A. Guillal, M.E.A. Ben Seghier, A. Nourddine, J.A.F.O. Corria, Z.B. Mustaffa, N.- T. Trung, Probabilistic investigation on the reliability assessment of mid- and highstrength pipelines under corrosion and fracture conditions, Eng. Fail. Anal. (**2020**) 104891.
- [15] Mohamed el Amine Ben Seghier, B. Keshtegar, J.A.F.O. Correia, G. Lesiuk, A.M. P. De Jesus, Reliability analysis based on hybrid algorithm of M5 model tree and Monte Carlo simulation for corroded pipelines: case of study X60 Steel grade pipes, Eng. Fail. Anal. 97 (**2019**) 793–803.

- [16] A. Hocine, F.S.K. Achira, G. Habbar, A. Levent, S.M. Medjdoub, A. Maizia, M.H. Dhaou, A. Bezazi, “Structural integrity assessment of corroded pipelines repaired with composite materials – Literature review”, *International Journal of Pressure Vessels and Piping* 210 (2024) 105253. <https://doi.org/10.1016/j.ijpvp.2024.105253>.
- [17] G.T. Chala, A.R.A. Aziz, F.Y. Hagos, Natural gas engine technologies: challenges and energy sustainability issue, *Energies* 11 (11) (2018), <https://doi.org/10.3390/en11112934>.
- [18] T. Ghanbari Ghazijahani, H. Jiao, D. Holloway, Plastic buckling of dented steel circular tubes under axial compression: an experimental study, *Thin-Walled Struct.* 92 (2015) 48–54, <https://doi.org/10.1016/j.tws.2015.02.018>.
- [19] M. Iannuzzi, Environmentally Assisted Cracking (EAC) in Oil and Gas Production, October. 2011, <https://doi.org/10.1533/9780857093769.4.570>.
- [20] A.M. Sherik, Black powder in gas transmission pipelines, book chapter in *Oil and Gas Pipelines: Integrity and Safety Handbook*, First Edition. Edited by R. Winston Revie. 2015, John Wiley & Sons, Inc.
- [21] A. Mohsenzadeh, O. Seiedi, S. Joshi, K. Al Fahdi, H. K. Al-Hadrami, Root Causes Analysis of Black Powder Formation in Oman Gas Pipeline Network. (2024) Available at SSRN: <https://ssrn.com/abstract=4762078> or <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4762078>
- [22] Z. Cai, Q. Qin, Y. Liu, B. Wei, N. Zhang, J. Xu, Q. Fu, C. Yu, C. Sun, Effects of alternating current on microbiologically synergistic corrosion of pipeline steel X80 applied by elastic stress, *Corros. Commun.* 13 (2024) 1–16, <https://doi.org/10.1016/j.corcom.2023.08.001>.
- [23] Y. Yu, J. Xu, T. Chai, B. Liu, C. Sun, Stress corrosion of HAZ subdivision of X80 pipeline steel in sterile high-sulfate soil, *J. Mater. Res. Technol.* 26 (2023) 8229–8241, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.09.095>.
- [24] M. Yan, B. Wei, J. Xu, Y. Li, Y. Hu, Z. Cai, C. Sun, Insight into sulfate-reducing bacteria corrosion behavior of X80 pipeline steel welded joint in a soil solution, *J. Mater. Res. Technol.* 24 (2023) 5839–5863, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.04.163>.
- [25] H. Liu, J. Wang, K. Pan, X. Gou, W. Ji, B. Tong, J. Zhu, T. Mei, Y. Wang, R. Huang, Effect of sulfur-containing groups on the susceptibility to spontaneous combustion of corrosion products in oil tanks, *Energy* 303 (2024) 131997, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2024.131997>.
- [26] M. Dai, Y.F. Cheng, Z. Wang, F. Huang, Q. Hu, J. Liu, Understanding pit initiation of pipeline steel X100 under cathodic protection potential fluctuating with various duty cycles, *Corros. Commun.* 12 (2023) 11–18, <https://doi.org/10.1016/j.corcom.2023.02.001>.

- [27] S. Wu, Z. Gao, H. Jia, J. Liu, W. Hu, Effect of hydrostatic pressure on the anodic dissolution process of X80 steel, *J. Mater. Res. Technol.* 30 (2024) 4786–4794, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.04.174>.
- [28] R. Aslam, M. Mobin, S. Zehra, J. Aslam, A comprehensive review of corrosion inhibitors employed to mitigate stainless steel corrosion in different environments, *J. Mol. Liq.* 364 (2022) 119992, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119992>.
- [29] D. Xu, T. Chen, G. Yang, L. Sun, C. Xu, C. Liu, Z. Liu, Cuiwei Du, X. Li, « Insight into the effect of oxygen content on the corrosion behavior of X70 pipeline steel in a typical simulated soil solution by dissolution-diffusion-deposition model », *Corrosion Science* 240 (2024) 112478. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2024.112478>.
- [30] B. Kermani, J. Martin, and K. Esaklul, “Materials Design Strategy: Effects of H₂S/CO₂ Corrosion on Materials Selection”, *Corrosion NACEXPO2006*, Paper No.06121, pp1-18
- [31] A. Groysman, Corrosion problems and solutions in oil gas, refining and petrochemical industry, *Koroze a ochrana materiálu* 61(3) 100-117 (2017)
- [32] M.B. Kermani, A. Morshed, Carbon dioxide corrosion in oil and gas production – a compendium, *Corrosion* 59 (8) (2003) 659–683, <https://doi.org/10.5006/1.3277596>.
- [33] S. Olsen, CO₂ corrosion prediction by use of the Norsok M-506 model Guidelines and limitations, *NACE - Int. Corros. Conf. Ser.* 59 (8) (2003).
- [34] Y. Zheng, B. Brown, S. Nešić, Electrochemical study and modeling of H₂S corrosion of mild steel, *Corrosion* 70 (4) (2014) 351–365, <https://doi.org/10.5006/0937>.
- [35] B. Wei, J. Xu, C. Sun, Y.F. Cheng, Internal microbiologically influenced corrosion of natural gas pipelines: a critical review, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 102 (June 2022) 1–6, <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2022.104581>.
- [36] Wei, Wei and Lu, Peng and Luo, Pan, “Predicting Thermochemical Sulfate Reduction Reaction Process and H₂S Generation in Carbonate Reservoirs Using Comprehensive Kinetics Modeling”. Available at SSRN: <https://ssrn.com/abstract=4914058>
- [37] M.T. Lutterbach, L.S. Contador, A.L. Oliveira, M.M. Galvão, F.P. de França, G. de Souza Pimenta, Iron Sulfide Production By *Shewanella* Strain Isolated From Black Powder Paper presented at the CORROSION 2009, Atlanta, Georgia, March 2009. Paper Number: NACE-09391.
- [38] B. Farhad, L. Lei, S. Youngwoo, Influence of multispecies biofilms of *Pseudomonas aeruginosa* and *Desulfovibrio vulgaris* on the corrosion of cast iron, *Corros. Sci.* (2017).
- [39] W.W. Dou, D.K. Xu, T.Y. Gu, Biocorrosion caused by microbial biofilms is ubiquitous around us, *J. Microbial. Biotechnol.* 14 (2021) 803–805.

- [40] M. Wu, Z.H. Zhao, X. Wang, C.C. Wang, P. Liang, Corrosion behavior of 17–4 PH stainless steel in simulated marine environment, *Mater. Corros.-Werkstoffe Und Korrosion* 70 (2019) 461–469. <https://doi.org/10.1002/maco.201810454>
- [41] L. Wang, J. Li, F. Xie, D. Wang, M. Wu, “Anions exacerbate microbial corrosion of X80 pipeline steel induced by sulfate-reducing bacteria in the sea mud environment”, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 973 (2024) 118705. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2024.118705>.
- [42] R. Jia, J.L. Tan, P. Jin, D.J. Blackwood, D.K. Xu, T.Y. Gu, Effects of biogenic H₂S on the microbiologically influenced corrosion of C1018 carbon steel by sulfate reducing *Desulfovibrio vulgaris* biofilm, *Corros. Sci.* 130 (2018) 1–11. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2017.10.023>.
- [43] Ime Bassey Obot, Ahmad A. Sorour, Chandrabhan Verma, Turki A. Al-Khaldi, Anas S. Rushaid, “Key parameters affecting sweet and sour corrosion: Impact on corrosion risk assessment and inhibition”, *Engineering Failure Analysis* 145 (2023) 107008
- [44] Abhilash Kumar Tripathi, Payal Thakur, Priya Saxena, Shailabh Rauniyar, Vinoj Gopalakrishnan, Ram Nageena Singh, Venkataramana Gadhamshetty, Etienne Z. Gnimpieba, Bharat K. Jasthi and Rajesh Kumar Sani, “Gene Sets and Mechanisms of Sulfate-Reducing Bacteria Biofilm Formation and Quorum Sensing With Impact on Corrosion”, *Frontiers in Microbiology* 12(2021)754140
- [45] F. Hamad, M. Qahtani, A. Ameen, M. Vaidya, S. Duval, A. Bahamdan, F. Otaibi, “Treatment of highly sour natural gas stream by hybrid membrane-amine process: Technoeconomic study”, *Separation and Purification Technology*, 237(2020) 116348
- [46] Lekan Taofeek Popoola, Alhaji Shehu Grema, Ganiyu Kayode Latinwo, Babagana Gutti, Adebore Saheed Balogun, “Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation”, *International Journal of Industrial Chemistry*, 4(2013)1-15.
- [47] Yousef Alqaheem, “A simulation study for the treatment of Kuwait sour gas by membranes”, *Heliyon* 7 (2021) e05953.
- [48] Ime Bassey Obot , Ahmad A. Sorour , Chandrabhan Verma , Turki A. Al-Khaldi , Anas S. Rushaid, Key parameters affecting sweet and sour corrosion: Impact on corrosion risk assessment and inhibition, *Engineering Failure Analysis*, 145(2023) 107008
- [49] « Dépôts formés en production pétrolière », EP 70727_a_F_ppt_01, Dépôts en production Div. 2010 - IFP Training.
- [50] F. Mueller, “Winning the war against black powder”, *Mueller Environ. Designs*, Brookshire, TX, USA, Tech. Rep., 2015.

- [51] Salman Al-Qabandi, Yousef Khuraibut, Mohammed Al-Inzi, Adnan Al-Dashti, Talal AlNabhan, Ahmed Al-Enzi, Abdullah Jamsheer, Pardeep Kumar, A. Thirumaran, B. Srinivasan, and Tahani Al-Ghareeb, Integrated Solution to Mitigate and Prevent Black Powder Phenomena in West Kuwait Operation Facilities, SPE Kuwait Oil & Gas Show and Conference, Mishref, Kuwait, **2015**.
- [52] O. Trifilieff, T.H. Wines, Black powder removal from transmission pipelines: diagnostic and solutions. In: Pipeline Rehabilitation & Maintenance Conference January 19-21 (Bahrain) **2009**
- [53] M. Kalra, M. Meribout, I. Saied, Modeling and simulation study for black powder detection in Gas-oil pipelines using magnetic particle imaging and hardware realization, Society of petroleum engineers, **2016**, SPE-183501-MS
- [54] Black Powder Solutions, “Black Powder Contamination Composition & Formation,” no. September, **2019**.
- [55] N. A. Tsochatzidis and K. E. Maroulis, “Methods help remove black powder from gas pipelines,” Oil Gas J., vol. 105, no. 10, p. 52, **2007**.
- [56] Colahan, M.L., “Formation of Black Powder Components by Dewing and Hygroscopic Corrosion Processes”, doctoral thesis, Ohio University, **April 2017**.
- [57] Faramawy, S., Zaki, T., Sakr, A.A.E. “Natural gas origin, composition, and processing: a review”, J. Nat. Gas Sci. Eng, 34, 34–54, **2016**.
- [58] Mahdi Debouza, Ahmed Al-durra, Khaled Al-Wahedi and Mohamed Abou-Khousa, “Assessment of Black Powder Concentrations in Natural Gas Pipeline Networks”, VOLUME 8, 10.1109/ACCESS.2020.2987109.
- [59] Francis MORAN, « Inhibiteurs de corrosion et traitement des eaux », cor1000, Techniques de l'ingénieur l'expertise (technique et scientifique de référence).
- [60] Martin Colahan, David Young, Marc Singer, Ricardo P. Nogueira, “Black powder formation by dewing and hygroscopic corrosion processes”, Journal of Natural Gas Science and Engineering 56 (2018) 358–367. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.06.021>.
- [61] Hali, A.L., Lehmann, M.N., Cook, S.E., Russell, R.D., Hartley, S.J., Finan, S.M, “The use of preservation chemicals for extended shut-ins following hydrostatic testing of gas and service pipelines”. In: Offshore Technology Conference Asia, **2016**. <https://doi.org/10.4043/26581-MS>.
- [62] Holden, J., Hansen, A., Furman, A., Kharshan, R., Austin, E., Corporation, C., Lake, W.B, “Vapor corrosion inhibitors in hydro-testing and long term storage applications”, In: Corrosion. NACE International, Houston, pp. 1–14, **2010**.
- [63] Zhao, K., Gu, T., Cruz, I., Kopliku, A, “Laboratory investigation of MIC in hydrotesting using seawater”, In: Corrosion. NACE International, Houston, **2010**.

- [64] M. Askari, M. Aliofkhazraei, S. Ghaffari, A. Hajizadeh, "Film former corrosion inhibitors for oil and gas pipelines - A technical review", *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 58 (2018) 92–114. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.07.025>.
- [65] Papavinasam, S., Doiron, A., Panneerselvam, T., Revie, R.W., Effect of hydrocarbons on the internal corrosion of oil and gas pipelines. *Corrosion* 63, 2007, 704–712.
- [66] Huang, X.S., Qi, Y.M., Chen, C.F., Yu, H.B., Lu, G.W., Effect of environmental factors on corrosion behaviour of I360QCS pipeline steel in H₂S/CO₂ environments. *Corrosion Eng. Sci. Technol.* 50, 2015, 169–177.
- [67] Kausalya Tamalmani and Hazlina Husin, « Review on Corrosion Inhibitors for Oil and Gas Corrosion Issues », *Appl. Sci.* 2020, 10, 3389; doi:10.3390/app10103389.
- [68] Javed, M. A., Stoddart, P. R. & Wade, S. A. Corrosion of carbon steel by sulphate reducing bacteria: Initial attachment and the role of ferrous ions. *Corros. Sci.* 93, 48–57 (2015).
- [69] Jia, R., Yang, D., Xu, D. & Gu, T. Carbon steel biocorrosion at 80 °C by a thermophilic sulfate reducing archaeon biofilm provides evidence for its utilisation of elemental iron as electron donor through extracellular electron transfer. *Corros. Sci.* 145, 47–54 (2018).
- [70] Gu, T. Teoretical modeling of the possibility of acid producing bacteria causing fast pitting biocorrosion. *J. Microb. Biochem. Technol.* 06, 068–074 (2014).
- [71] Liu, H., Gu, T., Asif, M., Zhang, G. & Liu, H. Te corrosion behavior and mechanism of carbon steel induced by extracellular polymeric substances of iron-oxidising bacteria. *Corros. Sci.* 114, 102–111 (2017).
- [72] Roalkvam, I. & Drønen, K. Two case studies of corrosion from an injection water pipeline in the north sea: corrosion control due to operation management and high corrosion potential due to nitrate mitigation. In *Microbiologically Influenced Corrosion in the Upstream Oil and Gas Industry* (eds. Enning, D. Skovhus, T. S. Lee, J. S.) 393–412 (CRC Press, Boca Raton, 2017).
- [73] Sherik, A. M. Black Powder-1: Study examines sources, makeup in dry gas systems. *Oil & Gas Journal*, 1-6, (2008).
- [74] Baldwin, R. Black Powder in the Gas Industry - Sources, Characteristics and Treatment (No. TA 97–4). Mechanical and Fluids Engineering Division Southwest Research Institute, San Antonio, 1997.
- [75] Sherik, A.M. Black powder-conclusion: management requires multiple approaches. *Oil Gas J.* 106, 66e68, 2008.
- [76] Sherik, A.M.. Black Powder in Gas Transmission Pipelines. *Oil and Gas Pipelines: Integrity and Safety Handbook*. pp. 423–436, 2015.

- [77] Tsochatzidis, N.A. Study addresses black powder's effects on metering equipment. *Oil Gas J.* 106, 56–61, **2008**.
- [78] R. Baldwin, “The characteristics of black powder in gas pipelines and how to combat the problem,” *Corrosion Prevention Control*, vol. 47, no. 4, pp. 95–102, **2000**.
- [79] A. M. Sherik, “Black powder in sales gas transmission lines,” *Saudi Aramco J. Technol.*, pp. 2–10, Fall **2007**.
- [80] Sherik, Abdelmounam, “Managing black powder in Master Gas System: Saudi Aramco Experience,” TEG413X, NACE CORROSION, Sr. Research Consultant R&D Center Saudi Aramco, **2019**.
- [81] O. Olabisi, Y. Khuraibut, A. Mathew, Black powder in export gas lines, *Mater. Perform.* 56 (**2017**) 50–54.
- [82] J. Smart, Black powder movement in gas pipelines, paper N°11089, In: The NACE international, Corrosion conferences and expo. **2011**, Houston, Texas, USA
- [83] John S. Smart, “Black powder in gas pipelines”, San Marcos, TX, Nov. 13, **2014**.
- [84] S. Hassan, Y. Khuraibut, and S. Kuthe, “Black Powder in HP pipelines,” *Materials Performance*, vol. 58, no.2, pp. 24-29, February, **2019**.
- [85] T. S. Khan, M. Alshehhi, S. Stephen, and L. Khezzar, “Characterization and preliminary root cause identification of black powder content in a gas transmission network – A case study,” *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol. 27, pp. 769–775, 2015, doi: 10.1016/j.jngse.2015.09.022.
- [86] M. Saremi and M. Kazemi, “The effect of black powder composition on the erosion of compressor ’ s impeller in gas transmission line,” vol. 265, pp. 1514–1518, **2011**, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.264-265.1514.
- [87] J. Yamada, H. Kaneta, K. Nakayama, Analyses of black powder in natural gas pipeline, in: NACE CORROSION, NACE, **2011**, p. NACE-11088.
- [88] Aeshah H. Alamri Localized corrosion and mitigation approach of steel materials used in oil and gas pipelines – An overview, *Engineering Failure Analysis* 116 (**2020**) 104735.
- [89] Kuehr, V.W., C.A. H and I.S. v.d. Vlugt. The graphitization of cast iron as an electrobiochemical process in anaerobic soil. *Water.*, 18(**1934**)147-165
- [90] Jing Ning, Yougui Zheng, Bruce Brown, David Young, Srdjan Nesic, The Role of Iron Sulfide Polymorphism in Localized H₂S Corrosion of Mild Steel, NACE, conference and exposition, CORROSION, **2016**

- [91] Aria Kahyarian, Bruce Brown, Srdjan Nesic, Mechanism of CO₂ Corrosion of Mild Steel: A New Narrative Paper No. 11232, international NACE corrosion conference and exposition **2018**
- [92] Bockris, J.O.M., Drazic, D., and Despic, A.R. The electrode kinetics of the deposition and dissolution of iron. *Electrochim. Acta* 4, (**1961**), 325–361.
- [93] D. Fonseca, M. R. Tagliari, W. C. Guaglianoni, S. M. Tamborim, M. F. Borges, Carbon Dioxide Corrosion Mechanisms: Historical Development and Key Parameters of CO₂-H₂O Systems, *International Journal of Corrosion* Volume **2024**, Article ID 5537767, 23 pages.
- [94] F. Al Wahedi, M. Saleh, Z. Dadach, Black Powder in Sales Gas Pipelines: Sources and Technical Recommendations, *World Journal of Engineering and Technology*, 8(**2020**) 60-73
- [95] B. Craig, Corrosion Product Analysis—A Road Map to Corrosion in Oil and Gas Production, *Materials performance*, **2002**, pp-4
- [96] Xiaozhen Liu, Yuhui Wang, Yingwei Song, Wenfang Liu, Jin Zhang, Nana Li, Kaihui Dong, Yong Cai, En-Hou Han, The respective roles of sulfate-reducing bacteria (SRB) and iron-oxidizing bacteria (IOB) in the mixed microbial corrosion process of carbon steel pipelines, *Corrosion Science* 240 (**2024**) 112479.
- [97] Xucheng Dong, Xiaofan Zhai, Jing Yang, Fang Guan, Yimeng Zhanga, Jizhou Duan, Baorong Hou, Two metabolic stages of SRB strain *Desulfovibrio bizertensis* affecting corrosion mechanism of carbon steel Q235, *Corrosion Communications* 10 (**2023**) 56–68.
- [98] Hang Zhang, Qianye Zheng, Dongliang Yu, Na Lu and Shimin Zhang, “Numerical simulation of black powder removal process in natural gas pipeline based on jetting pig”, *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 58 (**2018**) 15–25. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.07.022>.
- [99] Tamer Crosby, Desiree Joe, Amanda Prefontaine et Haralampos Tsaprailis, « Nettoyage des pipelines en vue de la cessation de leur exploitation », Alberta Innovates Technology Futures, Document destiné à : Petroleum Technology Alliance Canada (PTAC), Rapport final, **septembre 2015**.
- [100] W. Sun, S. Nesic, and M. Technology, “A mechanistic model of H₂S corrosion of mild steel”, *NACE Corros.* 07655 (**2007**) 1–26.
- [101] Silvia J. Salgar-Chaparro, Adam Darwin, Anna H. Kaksonen & Laura L. Machuca, “carbon steel corrosion by bacteria from failed seal rings at an offshore facility”, *Scientific reports*, (**2020**) 10:12287. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-69292-5>.
- [102] Z. Belarbi, B. George, N. Moradighadi, D. Young, S. Nesic, M. Singer, “Volatile Corrosion Inhibitor for Prevention of Black Powder in Sales Gas Pipelines”, *Corrosion NACE XPO* **2018**, Paper No.10962, pp1-16.

- [103] J.P.L. Santos, A.K.C. Lima Lobato, C. Moraes, L.C.L. Santos, Determination of elemental sulfur deposition rates for different natural gas compositions, *J. Petrol. Sci. Eng.* 135 (2015) 461–465.
- [104] U.Schwertmann, R.M.Cornell, Iron oxides in the laboratory-preparation and charaterization, second completely revised and extended edition Wiley-VCH, **April 2000**, ISBN: 3-527-29669-7.
- [105] F. Popa, H.F. Chicinas, T.F. Marinca, I.Chicinas, “Influence of mechanical alloying and heat treatment processing on the Ni₂MnSn Heusler alloy structure”, *Journal of alloys and compounds* (2017), doi: 10.1016/j.jallcom.2017.05.050.
- [106] J. He, D. Wang, D. Guo , F. Xie and Y. Qin, “Generation causes of black powder in the east line of the gas supply pipeline from the Liaohe oilfield: Analysis and discussion,” *Eng. Fail. Anal.* 139 (2022) 106506.
- [107] Santos, Andre, Marques, Jos’ e Jailton, dos Santos, Joao ~ Paulo Lobo, Weschenfelder, Silvio, Santos, Luiz Carlos Lobato, Simonelli, George, Dantas Ramos, Andr’ e Luis, Use of Gas Condensate for the Recovery of Hydrocarbon from Oily Sludge. **2024**, Available at SSRN: <https://ssrn.com/abstract=4939863> or <https://doi.org/10.2139/ssrn.4939863>
- [108] J.M. Godoy, F. Carvalho, A. Cordilha, L.E. Matta, M.L. Godoy, “²¹⁰Pb content in natural gas pipeline residues (“black-powder”) and its correlation with the chemical composition”, *J. Environ. Radioact.* 83 (2005) 101–111.
- [109] S. Kebbouche-Gana, M.L. Gana, Biocorrosion of carbon steel by a nitrate-utilizing consortium of sulfate-reducing bacteria obtained from an Algerian oil field, *Ann. Microbiol.* 62 (2012) 203–210.
- [110] M.Crabtree, D.Eslinger, P.Fletcher, M.Miller, A.Johnson, G.King, Fighting scale, removal and prevention, *Oilfield Rev.*, pp. 30-45, **autumn 1999**.
- [111] I.B. Obot, M.M. Solomon, S.A. Umoren, R. Suleiman, M. Elanany, N.M. Alanazi, A.A. Sorour, Progress in the development of sour corrosion inhibitors: Past, present, and future perspectives, *J. Ind. Eng. Chem.* 79 (2019) 1–18.
- [112] T.S. Khan, M.S. Al-Shehhi, Review of black powder in gas pipelines: An industrial perspective, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 25 (2015) 66–76.
- [113] G. Genchev, K. Cox, A. Sarfraz, D. Germany, C. Bosch, and M. Spiegel, Sour corrosion – investigation of anodic iron sulfide layer growth in H₂S saturated saline solutions. In: *Eurocorr 2014 - European Corrosion Congress*, Pisa, Italy. Conference Proceedings, DECHEMA e.V./AIM-Associazione Italiana di Metallurgia, 2014. Paper 7233. ISBN: 978-3-89746-159-8.

- [114] S. Ources, C. Haracteristics, T. Reatment, and R. M. Baldwin, Black powder in the gas industry - sources, characteristics and treatment, GMRC, Report No. TA 97-4, **May, 1998**.
- [115] A. Sherik, B.R. Davis, Thermodynamic analysis of formation of black powder in sales gas pipelines, in: NACE CORROSION, NACE, **2009**, p. NACE-09560.
- [116] SONATRACH Company Technical Internal Annual Report -**2019**.
- [117] H. PIRLET, M. WEHRMANN, B. BRUNNER, N. FRANK, J. DEWANCKELE, D. ROOIJ, A. FOUBERT, R. SWENNEN, L. NAUDTS, M. BOONE, V. CNUDDÉ and J. HENRIET, "Diagenetic formation of gypsum and dolomite in a cold-water coral mound in the Porcupine Seabight, off Ireland", *Sedimentology* (**2010**) 57, 786–805 doi: 10.1111/j.1365-3091.2009.01119.x
- [118] Ku, T.C.W., Walter, L.M., Coleman, M.L., Blake, R.E. and Martini, A.M. (**1999**) Coupling between sulfur recycling and syndepositional carbonate dissolution: evidence from oxygen and sulfur isotope composition of pore-water sulfate, South Florida Platform, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 2529–2546.
- [119] R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Wiley-VCH, **2003**.
- [120] N. Wazzan, I.B. Obot, H. Lgaz, Z. Safi, O. Al-Qurashi, Multiscale computational modeling of phytochemicals for iron corrosion inhibition: Bridging DFT, SCCDFTB, and molecular dynamics for eco-friendly solutions, *Journal of Molecular Liquids* 406 (**2024**) 125070.
- [121] Baldwin, R.M. "Black Powder Problem will Yield to Understanding, Planning. Pipeline & Gas Industry", **March 1999**, 109-112.
- [122] Y. Cudennec, A. Lecerf, Study of the mechanisms by which iron oxyhydroxides are formed; hypotheses for topotactic transformations, *C. r. Chimie* 6 (**2003**) 437–444.
- [123] I.B. Obot, A.A. Sorour, C. Verma, T.A. Al-Khaldi, A.S. Rushaid, Key parameters affecting sweet and sour corrosion: Impact on corrosion risk assessment and inhibition, *Eng. Fail. Anal.* 145 (**2023**) 107008.
- [124] T.S. Khan, Y. Dai, M.S. Alshehhi, L. Khezzar, Experimental flow characterization of sand particles for pneumatic transport in horizontal circular pipes, *Powder Technology* 292 (**2016**) 158–168.
- [125] T.S. Khan, M.S. Alshehhi, L. Khezzar, Characterization of black powder found in sales gas pipelines, in: ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, Vol. 58424, American Society of Mechanical Engineers, **2017** V007T09A043, <https://doi.org/10.1115/IMECE2017-72255>.

- [126] M. Hanesch, Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies, *Geophys. J. Int.* 177 (2009) 941–948.
- [127] M. Testa-Anta, M.A. Ramos-Docampo, M. Comesana-Hermo, ~ B. Rivas-Murias, V. Salgueirino, ~ Raman spectroscopy to unravel the magnetic properties of iron oxide nanocrystals for bio-related applications, *Nanoscale Adv.* 1 (2019) 2086–2103.
- [128] S.K. Sharma, B. Simond, H.S. Yoder, Raman study of anorthite, calcium Tschermak's pyroxene, and gehlenite in crystalline and glassy states, *Am. Min.* 68 (1983) 1113–1125.
- [129] D.W. Matson, S.K. Sharma, J.A. Philpotts, Raman spectra of some tecto-silicates and of glasses along the orthoclase-anorthite and nepheline-anorthite joins, *Am. Min.* 71 (1986) 694–704.
- [130] C.G. Kontoyannis, N.V. Vagenas, Calcium carbonate phase analysis using XRD and FT-Raman spectroscopy, *The Analyst* 125 (2000) 251–255.
- [131] S.K. Sharma, A.K. Misra, S. Ismail, U.N. Singh, Remote Raman spectroscopy of various MIXED and composite mineral phases at 7.2 m distance, in: 37th Lunar and Planetary Science Conference, 2006.
- [132] C. Raptis, Evidence of temperature-defect-induced first-order Raman scattering in pure NaCl crystals, *Phys. Rev. B* 33 (1986) 1350–1352.
- [133] A. Weselucha-Birczynska, T. Toboła, L. Natkaniec-Nowak, Raman microscopy of inclusions in blue halites, *Vib. Spectrosc.* 48 (2008) 302–307.
- [134] S. Ushioda, Raman scattering from phonons in iron pyrite (FeS₂), *Solid state communications* 10 (3) (1972) 307–310.
- [135] A. Misra, H.D. Bist, M.S. Navati, R.K. Thareja, J. Narayan, Thin Film of Aluminum Oxide Through Pulsed Laser Deposition: A Micro-Raman Study, *Mater. Sci.Eng.* 79 (2001) 49–54.
- [136] D. Thierry, D. Persson, C. Leygraf, N. Boucherit, A. Hugot-le Goff, Raman spectroscopy and XPs investigations of anodic corrosion films formed on Fe-Mo alloys in alkaline solutions, *Corros. Sci.* 32 (1991) 273–284.
- [137] T. Ohtsuka, K. Kubo, N. Sato, Raman spectroscopy of thin corrosion films on iron at 100 to 150 C in air, *Corrosion* 42 (8) (1986) 476–481.
- [138] J. Donnwald, A. Otro, An investigation of phase transitions in rust layers using Raman spectroscopy, *Corros. Sci.* 29 (1989) 1167–1176.
- [139] G. Nauer, P. Strecha, N. Brinda-Konopik, G. Liptay, Spectroscopic and thermoanalytical characterization of standard substances for the identification of reactionproducts on iron electrodes, *J. Therm. Anal.* 30 (1985) 813–830.

- [140] N. Buzgar1, A.I. Apopei, V. Diaconu, A. Buzatu, The composition and source of the raw material of two stone axes of Late Bronze Age from Neamț County(Romania) – A Raman study, *Seria Geol.* 59 (2013) 5–22.
- [141] Aisha H. Al-Moubaraki , Ime Bassey Obot, Corrosion challenges in petroleum refinery operations: Sources, mechanisms, mitigation, and future outlook, *Journal of Saudi Chemical Society* (2021) 25, 101370
- [142] A. Albeladi, Z. Khan, S.A. Al-Thabaiti, R. Patel, M.A. Malik, S. Mehta, Fe₃O₄-CdO nanocomposite for organic dye photocatalytic degradation: synthesis and characterization, *Catalysts* 14 (2024) 71.
- [143] F. Huang, D. Kou, Y. Yao, P. Ni, J. Ding, Study on structure and phase transformation laws of natural fes2 whisker by raman spectroscopy, *Spectrosc. Spect. Anal.* 29 (2009) 2112–22116.
- [144] Hatice Kaplan Can, Serap Kavlak, Shahed ParviziKhosroshahi & Ali Güner: Preparation, characterization and dynamical mechanical properties of dextran-coated iron oxide nanoparticles (DIONPs), *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, (2017), DOI: 10.1080/21691401.2017.1315428
- [145] Zohra Nazir Kayani, Sana Arshad, Saira Riaz & Shahzad Naseem, “Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles by Sol–Gel Technique and Their Characterization”, *IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS*, VOL. 50, NO. 8, **AUGUST 2014**.
- [146] Hossein Esmaeili and Sajad Tamjidi, “Ultrasonic-assisted synthesis of natural clay/Fe₃O₄/graphene oxide for enhance removal of Cr (VI) from aqueous media”, *Environmental Science and Pollution Research*, Springer Nature **2020**. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09448-y>.
- [147] V Paramarta, Y Kristianto, A Taufik and R Saleh, “Improve sonocatalytic performance using modified semiconductor catalyst SnO₂ and ZrO₂ by magnetite materials”, *Journal of Physics: Conference Series* 755 (2016) 011001 doi:10.1088/1742-6596/755/1/011001.
- [148] H. Maleki, S. Zare, R. Fathi, Effect of Nd Substitution on Properties of Multiferroic Bismuth Ferrite Synthesized by Sol-Gel Auto-combustion Method, *J. Supercond. Nov. Magn.* 31 (g) 2539–2545, <https://doi.org/10.1007/s10948-017-4516-4>.
- [149] Prince Kumar Baranwal, Prasanna Venkatesh Rajaraman, «Electrochemical investigation on effect of sodium thiosulfate (Na₂S₂O₃) and ammonium chloride (NH₄Cl) on carbon steel corrosion”, *j mater res technol.* 2019;8(1):1366–1378, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.05.029>.

Annexes

Annexe 1: Fiche d'échantillonnage

1. Objectif

Cette fiche est représentée par des rubriques succinctes pour l'échantillonnage de la poudre noire formée au niveau des sites des activités de la SONATRACH et servira comme traçabilité documentaire des opérations et des conditions d'échantillonnage direct ou indirecte de la poudre noire.

2. Renseignements et fiche d'échantillonnage

1. IDENTIFICATION DU PROJET R&D	
- Intitulé	
- Localisation	
- Contact	
2. IDENTIFICATION DE LA STRUCTURE/PROJET	
- Nom de la structure	
- Localisation	
- Adresse	
- Contact	
3. IDENTIFICATION DE LA STRUCTURE/ECHANTILLONNAGE	
- Nom de la structure	
- Localisation	
- Adresse	
- Contact	
4. IDENTIFICATION DE L'OPERATEUR D'ECHANTILLONNAGE	
Opérateur 1 :	
Fonction	
Position	
Contact	
Opérateur 2	
Fonction	
Position	
Contact	
5. FICHE ET INFORMATIONS SUR L'ECHANTILLONNAGE	
5.1 Matrices d'échantillonnage (en tête de puits, en production, canalisation, bacs ou sphères de commercialisation,...).	
5.2 Position d'échantillonnage sur site	
5.3 Protocole d'échantillonnage : direct ou indirecte (filtration, centrifugation.....)	
5.4 Nature de l'échantillon (particules en suspension , dépôts,...)	
5.5 Conditions du milieu : T, P, pH,	
5.6 Date et Heure de prise d'échantillon	
5.7 Type du port échantillon (flacons ou sacs en PE, PP)	
5.8 Quantité (en g ou kg) : de 500g à 01 kg/point d'échantillonnage.	
5.9 Matériel d'échantillonnage	
5.10 Nom et étiquetage de l'Echantillon	

5.11 Observations générale : couleur, irisation, boues organiques, mousses, impuretés apparentes,...	
5.12 Conditions de conservation de l'échantillon : T, humidité, lumière, comptabilité avec d'autres produits, durée recommandée....	
5.13 Recommandations de transport	
<u>Informations complémentaires utiles à l'interprétation des résultats des diverses caractérisations de la Poudre Noire (norme, aspect,....).</u>	
<p><u>Recommandations du Demandeur</u></p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Toute observation, même négligeable relative à la poudre noire pourra s'avérer comme indicateur clé pour l'interprétation des mécanismes de sa formation. 2. La traçabilité documentaire des opérations et les informations précises concernant l'échantillon doit être assurée à toutes les étapes de la préparation jusqu'à la restitution des données 3. L'étiquette et identification des ports- échantillons doivent être stable et ineffaçable. 4. Afin de garantir la pérennité du lieu d'échantillonnage et d'assurer la représentativité des résultats, l'opérateur peut également réaliser des photos du point d'échantillonnage dans son environnement ainsi que du lieu exact d'échantillonnage de la Poudre noire. 5. Les fiches d'échantillonnage doivent être déposées sous pochette plastique étanche afin d'éviter la détérioration de celles-ci par action de l'humidité, ou saisies sous forme scannées et transférées. 	
<u>Emargements</u>	
Opérateur et Structured'échantillonnage	
Récepteur des échantillons/DCRD	Chef du Projet

Annexe 2: Résumé des communication

1. International conference on energy and materials sciences (EMS), on Novembre 16-17,2022. Université SKIKDA, ALGERIA.

Étude analytique et mécanisme de la formation des dépôts de la poudre noire dans la chaîne de transport et de la production de GPL Algérien

LAMRAOUI Sadjia^{a,c}, IHDENE Zaher ^a, KADIRabah^a, GUELLILKhadidja^b, AOUDJ Salaheddine^c

a : Direction Centrale Recherche et Développement, Avenue du 1^{er} novembre Boumerdes.

b : Département Sédimentologie- Direction Géologie-Division Laboratoires/EPAvenue du 1^{er} novembre Boumerdes 35000 Algerie.

c : Université de Blida 1, Laboratoire de Génie Chimique, Faculté de Technologie, B.P 270, Route de Soumaa, Blida, Algérie.

Résumé

Les particules d'oxydes et sulfures de fer dans les dépôts générés dans la production de GPL sont généralement dénommés : Poudre noire [1, 2]. Cette poudre particulière se forme tout au long du processus de pipeline, de la production et de formations, à travers les puits de forage, aux conduites de collecte, dans les réservoirs pour la séparation des fluides et le long des conduites de transport. Après séparation, la poudre noire continue de s'accumuler dans les usines à gaz et les raffineries, les réservoirs de stockage, et enfin jusqu'à l'utilisateur final [3].

Il génère plusieurs impacts économiques : perturbations de la production, détériorations des instruments et machines, coûts supplémentaires (exploitation, maintenance...), qualité des produits finis et impacts sécuritaire et environnemental : poudre inflammable (sous certaines conditions), génération de quantités importantes de déchets [4,5]

Le présent travail vise principalement une investigation analytique et réactionnelle concernant la nature et la quantité des dépôts formés en quelques positions représentatives en transport et en production du GPL, la finalité recherchée à travers notre démarche analytique s'appuie en majeure partie sur : Les Dépôts particuliers issus des puits et réservoirs, les Déplacements des fluides et agglomération des dépôts, la Corrosion des canalisations....

Dans cette optique, plusieurs expériences ont été réalisées sur quelques échantillons réels mis à notre disposition par la DC-R&D /SONATRACH et issus des dépôts en activité de transport production de gaz naturel : échantillonnage, traitements, séparations au préalable et caractérisation par procédures normalisés en termes de : l'étude minéralogique par DRX, l'étude de composition par FX, l'étude granulométrique et analyses physico-chimiques. Les résultats de l'étude sont encourageants dans la mesure où plusieurs indicateurs de source de formation ont été élucidés.

Mots clés : Poudre noire, GPL, mécanisme de formation, dépôts particulière, granulométrie, minéralogie, composition, oxydes de fer, sulfures de fer.

References

- [1] T. S. Khan, M. Alshehhi, S. Stephen, and L. Khezzar, "Characterization and preliminary root cause identification of black powder content in a gas transmission network – A case study," J. Nat. Gas Sci. Eng., vol. 27, pp. 769–775, 2015, doi: 10.1016/j.jngse.2015.09.022.
- [2] S. Hassan, Y. Khuraibut, and S. Kuthe, "Black Powder in HP pipelines," Mater. Perform. , no. February, 2019.
- [3] J. S. Smart, "Black powder movement in gas pipelines," NACE - Int. Corros. Conf. Ser., no. 11089, pp. 1–18, 2011.
- [4] R. Venkatadri, D. Ph, and M. Brayden, "Scientific & Technical Report Removal of Black Powder and Other Contaminants in LPG / LNG Furnace Feeds," 2015.
- [5] T. H. Wines, D. Ph, and P. Corporation, "Scientific & Technical Report Black Powder Removal from Transmission Pipelines: Diagnostics and Solutions," 2009.

2. The 10th Symposium on Chemistry and Chemical Engineering (SCCE), on March 15-16, 2023 at Ecole Militaire Polytechnique, BORDJ-EL BAHRI, ALGERIA.

Formation and impacts of black powder particulate deposits in the gas treatment and transportation units

LAMRAOUI Sadjia^{a,b}, IHDENE Zaher ^a, AOUDJ Salaheddine^b, KADI Rabah^a, GUELIL Khadidja^c.

a : Direction Centrale Recherche et Développement, Avenue du 1^{er} novembre Boumerdes 35000, Algeria.

b: Université de Blida 1, Laboratoire de Génie Chimique, Faculté de Technologie, B.P 270, Route de Soumaa, Blida, Algérie.

c: Département Sédimentologie- Direction Géologie-Division Laboratoires/EP Avenue du 1^{er} novembre Boumerdes 35000 Algeria.

sadjialamraoui97@gmail.com

Abstract

Black powder (BP) is a fine particle which consists of magnetic granular materials formed as a product of internal corrosion and also mineral composition in reservoir during gas and oil treatment process and transportation. The presence of BP affects gas treatment sections and the integrity of pipelines accompanied with severe contaminations. In order to remediate or reduce the presence of BP, it is primordial to determine the source and the mechanism of its formation, particularly with hydrogen sulphide, carbon dioxide and oxygen. For this purpose, an analytical study was undertaken in order to characterize real and representative materials. The samples of deposits collected from different sites of natural gas, condensate and mostly LPG from gas production and transportation. The studied deposits were identified by the following characterizations: mineralogical study by XRD, composition study by XRF, granulometric measures and physico-chemical analyses. The results mainly showed that the deposits present an iron composition varying between 44 and 71 %. The detected compounds were predominantly iron oxide magnetite, iron siderite, iron sulphide pyrite and iron oxy-hydroxides in goethite and lepidocrocite forms. The results also show that the contamination by BP may be distributed on a broad spectrum of particles sizes ranging from 500 microns to less than 1 micron. This exploration study allows us to elucidate the concluding phenomenon and mechanisms in terms of the formation of different types of iron oxides as well as their generation source which is linked to the composition of transported fluid and the reservoir geology.

Keywords: Black powder, process, gas treatment, production, transportation, LPG, iron oxides, composition, granulometry.

3. International Symposium on Chemical Analyses in Natural and Industrial Materials (ISCANIM' 2023) will be held from 21st-23rd November 2023, TIPAZA, ALGERIA.

Particle formation of black powder deposits in the gas network: Analytical study and granulometric investigation

Sadjia LAMRAOUI^{a,b}, Zaher IHDENE^a, Salaheddine AOUDJ^b, Rabah KADI^a, Boualem IKHLEF^c.

^a : Direction Centrale Recherche et Développement, Avenue du 1^{er} novembre Boumerdes 35000, Algeria.

^b : Université de Blida 1, Laboratoire de Génie Chimique, Faculté de Technologie, B.P 270, Route de Soumaa, Blida, Algérie.

^c : Département Sédimentologie- Direction Géologie-Division Laboratoires/EP Avenue du 1^{er} novembre Boumerdes 35000 Algeria.

E-mail: sadjialamraoui97@gmail.com

Abstract

Black powder (BP) is the granular particles that form magnetic deposits of varying size along hydrocarbon installations and pipelines. The accumulation of these particles generates major constraints linked to operational safety, damage to instrumentation, reduces transport and production flows and causes the generation of pyrophoric waste. BP takes two forms: very fine particles or highly agglomerated precipitates based on iron oxides and sulphides. In this study, in order to investigate the impact of the size and distribution of the deposited powder particles, we focused on a granulometric study using a laser granulometer at different positions during transport. The examined samples were also subjected to compositional characterization by X-ray fluorescence. The results of this study have shown that the size distribution of the deposits is variable and generally influenced by the operating conditions and fluid flow. The results also show that BP contamination can be spread over a wide range of particle sizes, from 344 microns to less than 0.4 microns. A comparison was done between the results of two samples taken at serial locations in the production line, as the factors change, the width of the granulometric distribution and the composition of the sediments also change. The detected compounds were predominantly iron oxide magnetite type (Fe_3O_4) and hematite (Fe_2O_3), iron sulphide pyrite type (FeS_2), iron oxy-hydroxides ($\text{FeO}(\text{OH})$) and various salts such as CaCO_3 , CaSO_4 , NaCl . The distribution and size of the particles can be used, among other things, for a complementary study of the solution to be recommended for any separation and filtration system.

Keywords: Black powder, hydrocarbon pipelines, particle deposition, size distribution, laser granulometry, mineralogy.

4. 9th International Symposium on Hydrocarbons and Chemistry ISHC9, on 25- 26 Juin 2024, Université BOUMERDES, ALGERIA.

Mechanism for the formation of iron carbonate, a form of black powder, in the gas production chain.

LAMRAOUI Sadjia^{a,b}, IHDENE Zaher^a, AOUDJ Salaheddine^b, KADI Rabah^a, ELBEY Samira^a

a :Central Research and Development Division, Avenue of 1stnovemberBoumerdes 35000,Algeria.

b: University of Blida 1, Chemical Engineering Laboratory, Faculty of Technology, B.P 270, Soumaa road, Blida, Algeria.

Corresponding autor E-mail: sadjialamraoui97@gmail.com

Abstract

Despite its common occurrence in the gas industry, black powder is a problem that is not well understood across the world, in terms of its source, its formation, the prevention or the management of its impacts. In order to prevent or effectively manage the impacts of black powder, it is essential to have knowledge of formation mechanisms and sources. There are numerous sources such as salt or mineral deposits from producing wells. Among the mineral deposits the calcium carbonate CaCO_3 . The transformation of the latter at a certain temperature to calcium oxide CaO and carbon dioxide CO_2 , leads to the formation of iron carbonate FeCO_3 , one of the components of black powder. Siderite FeCO_3 is a product of CO_2 corrosion: dissolved CO_2 reacts with condensed water and the produced carbonic acid which reacts with iron resulting in FeCO_3 formation. In this study, mineralogical characterization by X-ray Diffraction XRD and X-ray Fluorescence XRF and thermal analysis by Thermogravimetry (TG) and Differential Scanning Calorimetry DSC were carried out on samples collected from site of natural gas and made available to us by DCR&D/SONATRACH. This exploration study allows us to elucidate concluding mechanism in terms of the formation of iron carbonate as well as their generation source which is linked to the composition of transported fluid and the reservoir geology.

Key Words: Black powder, Mineral deposits, Iron carbonate, Thermal analysis, Mineralogical characterization.

5. The first International Conference on Chemistry Science, Materials, Design and their applications. ICCSM'2024. November 18-20, 2024, Chlef.

Black powder magnetic materials: composition and solution

LAMRAOUI Sadjia^{1,2}, AOUDJ Salaheddine², IHDENE Zaher¹, KADI Rabah¹, GUELLIL Khadidja³, RAMADANE Aziz³.

1 : Direction Centrale Recherche et Développement, Avenue du 1^{er} novembre Boumerdes

2 : Université de Blida 1, Laboratoire de génie chimique, Faculté de Technologie, B.P 270, Route de Soumaa, Blida, Algérie.

3 : Département Sédimentologie- Direction Géologie-Division Laboratoires/EP Avenue du 1^{er} novembre Boumerdes 35000 Algerie.

Abstract

Black powder is one of the contaminants that form granular materials in magnetic deposits in different positions on the LPG production line. This material generates constraints in the process, on the safety of operators, environmental protection, clogging of installations and reduction of flow in the pipes... [1]. The main aim of this work is to investigate the nature of a deposit formed in a representative position in LPG production, as well as the techniques recommended for the elimination and prevention of black powder. To this end, several experiments were carried out on the actual sample made available to us by DC-RD/SONATRACH: mineralogical study using DRX/FRX, magnetic study using VSM and study of particle morphology and mass percentage of elements using SEM/EDS. The detected compounds were predominantly iron oxide magnetite type (Fe_3O_4) and iron oxy-hydroxide goethite type ($\alpha\text{-FeO(OH)}$). It is made up of a large number of small grains that are welded together to form aggregates and also rounded shapes. The spectrum obtained by EDS shows peaks of iron (97.52%) and oxygen (2.48%), which implies the presence of iron oxide and oxy-hydroxide that already show up in the XRD-FRX results. Ferromagnetic behavior at ambient temperature. A saturation magnetization (M_s) of 62.134emu/g. This could be attributed to the size of the particles, where the black powder is agglomerated by the magnetic effect or by the presence of organic materials. The coercivity (H_c) values were 82.993Oe, confirming the medium-hard magnetic property [2]. Filtration may or may not be effective in removing contaminants. According to the VSM results, the new magnetic separation technology is the process of using magnets to attract magnetic materials [3].

Keywords: Black powder, magnetic study, iron oxide, magnetic separation technology.

References:

- [1] J. He, D. Wang, D. Guo, F. Xie and Y. Qin, "Generation causes of black powder in the east line of the gas supply pipeline from the Liaohe oilfield: Analysis and discussion," Eng. Fail. Anal. 139 (2022) 106506.
- [2] Afef Kedous-Lebouc, "Electromagnétisme et matériaux magnétiques pour le génie électrique", Hermès-Lavoisier, INPG/UJF, ENSIEG/LEG-D028-2ème NRJ, 2005/2006. ISBN13:978-2-7462-1165-0.
- [3] Faisal Saleh Al Wahedi, Mohammed Hameed Saleh, Zin Eddine Dadach, "Black Powder in Sales Gas Pipelines: Sources and Technical Recommendations", World Journal of Engineering and Technology, 2020, 8, 60-73. <https://www.scirp.org/journal/wjet>

Annexes 3: Identification de la publication

Intitulé de la Publication: Black powder and mineral deposits in the LPG production and processing line: Analytical study and formation mechanisms.

Intitulé de journal : Engineering failure analysis

Catégorie de classification : Catégorie « A » (DGRSDT)

Url de la revue/article : <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2024.108988>

Engineering Failure Analysis 167 (2025) 108988



Contents lists available at ScienceDirect

Engineering Failure Analysis

journal homepage: www.elsevier.com/locate/engfailanal



Black powder and mineral deposits in the LPG production and processing line: Analytical study and formation mechanisms

Sadjia Lamraoui^{a,b}, Zaher Ihdene^a, Salaheddine Aoudj^{b,*}, Rabah Kadi^a,
Khadidja Guellil^c, Boualem Ikhlef^c, Aziz Ramdane^c

^a Direction Centrale Recherche et Développement-SONATRACH, Avenue du 1^{er} novembre Boumerdes 35000, Algeria

^b Université de Blida 1, Laboratoire de génie chimique, Faculté de Technologie, B.P 270, Route de Soumaa, Blida, Algeria

^c Direction Géologie-Division Laboratoires/EP-SONATRACH, Avenue du 1^{er} novembre Boumerdes 35000, Algeria

ARTICLE INFO

Keywords:

Black powder
Mineral deposits
LPG
Corrosion
Iron oxides
Iron sulphides
Root causes

ABSTRACT

The accumulation of mineral deposits such as black powder causes severe impacts throughout the gas production and transport process. The phenomenon takes place from gas wells to LNG/LPG treatment plants and terminals. The complexity lies in understanding the mechanisms by which these materials are formed in random quantities, as well as their varied nature. The aim of this study is to monitor black powder and other mineral deposits formation in a chain of gas production and processing situated in the south of Algeria and unravel their root causes. To that extent, an analytical study was carried out on four samples of both mineral deposits and black powder taken from an LPG processing and production unit. The adopted analytical approach included an exploration of the textural and structural properties. It also involves a composition characterizations related to the content of metallic elements, moisture, organic and mineral matter. The particle distribution is also determined. The analytical study was conducted using gravimetric determination, XRD, XRF, SEM/EDX and Raman spectroscopy. Particle distribution was given by Laser granulometry technique. The results of the DRX/FRX and EDX characterization primarily revealed that the samples contain a variety of mineral components such as iron oxides; magnetite Fe_3O_4 and hematite Fe_2O_3 , iron oxy-hydroxide $\text{FeO}(\text{OH})$, iron sulphide FeS_2 , calcite CaCO_3 , SiO_2 and halite NaCl . The presence distribution of these components depends on the location of the sample in gas line. Granulometry study shows that black powder contamination can be spread over a wide spectrum of particle sizes ranging from $1.51 \mu\text{m}$ to $678.50 \mu\text{m}$. This study has allowed to elucidate the nature and distribution of particles deposited at different positions in the LPG production chain and to propose probable mechanisms for their formation.

Annexes 4 : Résumé des articles finalisés pour soumission à publications

1.

Characterization and formation mechanisms of black powder in gas production and separation units: A comprehensive review

Salaheddine Aoudj ^a, Zaher Ihdene ^b, Sadjia Lamraoui ^{a,b}, Rabah Kadi ^b, Abdefettah Laouzai ^b, Khadidja Guellil ^c, Tarik Moulla ^b, Abdelouahab Dehbi ^d

^a Université de Blida 1, Laboratoire de Génie Chimique, Faculté de Technologie, B.P 270, Route de Soumaa, Blida, Algérie

^b Direction Centrale Recherche et Développement, Avenue du 1^{er} novembre Boumerdes 35000, Algérie.

^c Direction Géologie-Division Laboratoires/EP-SONATRACH-Avenue du 1^{er} novembre Boumerdes 35000, Algérie

^d Laboratory for Scientific Computing and Modeling, Paul Scherrer Institute, 5232 Villigen, Switzerland

Abstract

Black powder occurrence is a major problem faced by most of oil and gas companies throughout the world. BP has detrimental impacts on gas quality, gas installation integrity, equipment functioning and workers' safety. Important economic losses are associated to BP occurrence including pipes and parts replacement, delays in production supplies, costs of prevention and remediation solutions and ultimately, production shutdown. The BP removal remains a challenge for gas companies and scholars working in this field. Several methods and techniques were implemented in order to address BP issue. These methods include chemical addition, pigging, magnetic separation, inhibitor injection, etc. These techniques may be used separately or combined. However, the choice of these methods strongly depends on the comprehension of BP formation and root cause. Efforts were done to understand the source and the formation processes of BP by either companies and research entities. But, still it keeps not totally unravelled. The main reason is the variability of BP nature and characteristic depending on gas origin, gas composition, technology used, operation parameters. This review summarizes previous achievements and recent advancements in BP phenomenon. Because BP is mainly due to the corrosion of inner pipe walls, the review was associated with corrosion study of main constituents' formation. Correlation between corrosion and BP formation was made. The review is a study from both cases studies from technical reports of operators and engineers from the field of gas industry and also laboratory works from scientists. The information found in this review may constitute an in-depth comprehension of BP formations mechanisms and a tool for engineers in field to fight BP.

Keywords: Gas industry, black powder, characterization, root cause, mechanism, formation pathway, Fe-based alloy, corrosion, iron sulphide, iron oxide, iron carbonate.

2. Thermal and magnetic investigation of black powder formation during natural gas treatment and transport

Résumé

La poudre noire est une contamination solide magnétique présente dans le process de traitement du gaz de vente, GPL et condensat. Ce matériau provoque l'érosion des compresseurs, le colmatage des instruments et des filtres, l'érosion et l'étanchéité pour les vannes et la réduction du débit...etc. la source de la poudre noire vient de la source de gaz elle-même ou bien des parois du pipeline en raison de la corrosion. Des études minéralogique par diffraction des rayons X (DRX) et la spectrométrie - fluorescence X (FX), l'étude thermique par Thermo Gravimeter (TG) et Differential Scanning Calorimetry (DSC), l'analyse élémentaire CHNOS et l'étude magnétique par magnétomètre à échantillon vibrant (VSM) ont été effectués sur deux échantillons réelles mis à notre disposition par la DCR&D/SONATRACH pour sélectionner les technique d'atténuation appropriées et améliorer les systèmes de contrôle dans le process. Les résultats de l'étude minéralogique revaille que la poudre noire est principalement des oxydes de fer avec des traces d'autres éléments. En plus, l'étude thermique nous a clairement indiqué la présence d'humidité et de la matière organique qui sont des facteurs provoque la corrosion et donc la formation de la poudre noire donc l'élimination de ces paramètres peut réduit la formation de la poudre noire, ainsi à des certaines températures les oxyde de fer peut changer leur cristallisation ou bien le changement de leur phase allotropique. La matière organique présenté dans l'analyse ATG/DSC l'a confirmé par l'étude élémentaire. Enfin, le rapport de l'aimantation rémanent et l'aimantation à saturation définit par VSM est inférieur à 0.5 ce qui confirme l'état ferromagnétique des deux dépôts. Par ailleurs, les compositions soumises à des séparations magnétiques sélectives révèlent, la présence de deux phases (magnétiques et autres dépôts minéraux amagnétiques). Ce résultat est très important pour cibler la technique de séparation idoine à la filtration et la rétention complète des poudres noires constituées des deux compositions élucidées.

Mots clés : Poudre noire, étude thermique, étude magnétique, oxyde de fer, dépôt magnétique, déposition amagnétique.

Annexes 5 : Résumé des articles en cours de finalisation pour soumission à publications

1. Analytical study and granulometric investigation of black powder deposits in the gas network

Abstract

Black powder (BP) is the granular particles that form magnetic deposits of varying size along hydrocarbon installations and pipelines. The accumulation of these particles generates major constraints linked to operational safety, damage to instrumentation, reduces transport and production flows and causes the generation of pyrophoric waste. BP takes two forms: very fine particles or highly agglomerated precipitates based on iron oxides and sulphides. In this study, in order to investigate the impact of the size and distribution of the deposited powder particles, we focused on a granulometric study using a laser granulometer at different positions during transport. The examined samples were also subjected to compositional characterization by X-ray fluorescence. The results of this study have shown that the size distribution of the deposits is variable and generally influenced by the operating conditions and fluid flow. The results also show that BP contamination can be spread over a wide range of particle sizes, from 344 microns to less than 0.4 microns. A comparison was done between the results of two samples taken at serial locations in the production line, as the factors change, the width of the granulometric distribution and the composition of the sediments also change. The detected compounds were predominantly iron oxide magnetite type (Fe_3O_4) and hematite (Fe_2O_3), iron sulphide pyrite type (FeS_2), iron oxy-hydroxides ($\text{FeO}(\text{OH})$) and various salts such as CaCO_3 , CaSO_4 , NaCl . The distribution and size of the particles can be used, among other things, for a complementary study of the solution to be recommended for any separation and filtration system.

Keywords: Black powder, hydrocarbon pipelines, particle deposition, size distribution, laser granulometry, mineralogy.

2. An experimental synthesis to determine the parameters affecting the formation of black powder

sadjialamraoui97@gmail.com

Abstract. The production of gas from gas wells located in various areas of southern Algeria to LNG/LPG complexes often confronted with operational problems that sometimes affect production and generate additional costs. One of the problems encountered is the formation of deposits at different positions in the production process. This phenomenon leads to a number of drawbacks, including: blockage of instrumentation such as control valves, pumps, compressors, scrubber drain lines, filters and dryers. An experimental synthesis applied at PVT departement -DLAB, in a dynamic HTHP (i.e high temperature high pressure) reactor to simulate LPG production conditions. In an experiment aimed at determining the parameters affecting the formation of black powder, the applied conditions are the presence of field water, the type of steel coupon (the pipe), temperature and pressure. This was followed by an analytical study of the formed deposit, namely a mineralogical study using XRD and a study of the morphology of the particles and the mass percentage of the elements using SEM/EDS. The study was completed by a comparison of the synthesized deposit with a real, representative sample taken from the LPG production line and made available to us by DCR&D/SONATRACH as part of the formation mechanism study of the black powder deposit. According to the results, the conditions approved in the experiment are interesting and exploitable step towards understanding the mechanisms of black powder deposit formation.

Keywords: Black powder, Field water, HTHP reactor, Analytical study, The mechanisms.