

Identification des hydrocarbures dans l'environnement marin

Journée technique - *Cedre*

27 novembre 2003



Principe des identifications

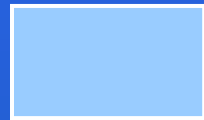
- Principe : Comparaison échantillons inconnus / échantillon de référence
 - Analyse de composés **persistants** du pétrole et calcul d'indices caractéristiques

$$\% A = \frac{A}{A + B} \times 100$$

- Comparaison des indices
- Procédure européenne CEN (validation en 2004)

Composition chimique des hydrocarbures

Familles chimiques constitutives



Saturés



Aromatiques

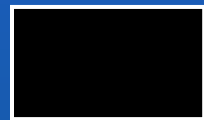


Analyse des
composés
individuels

Groupés
le plus
souvent



Résines

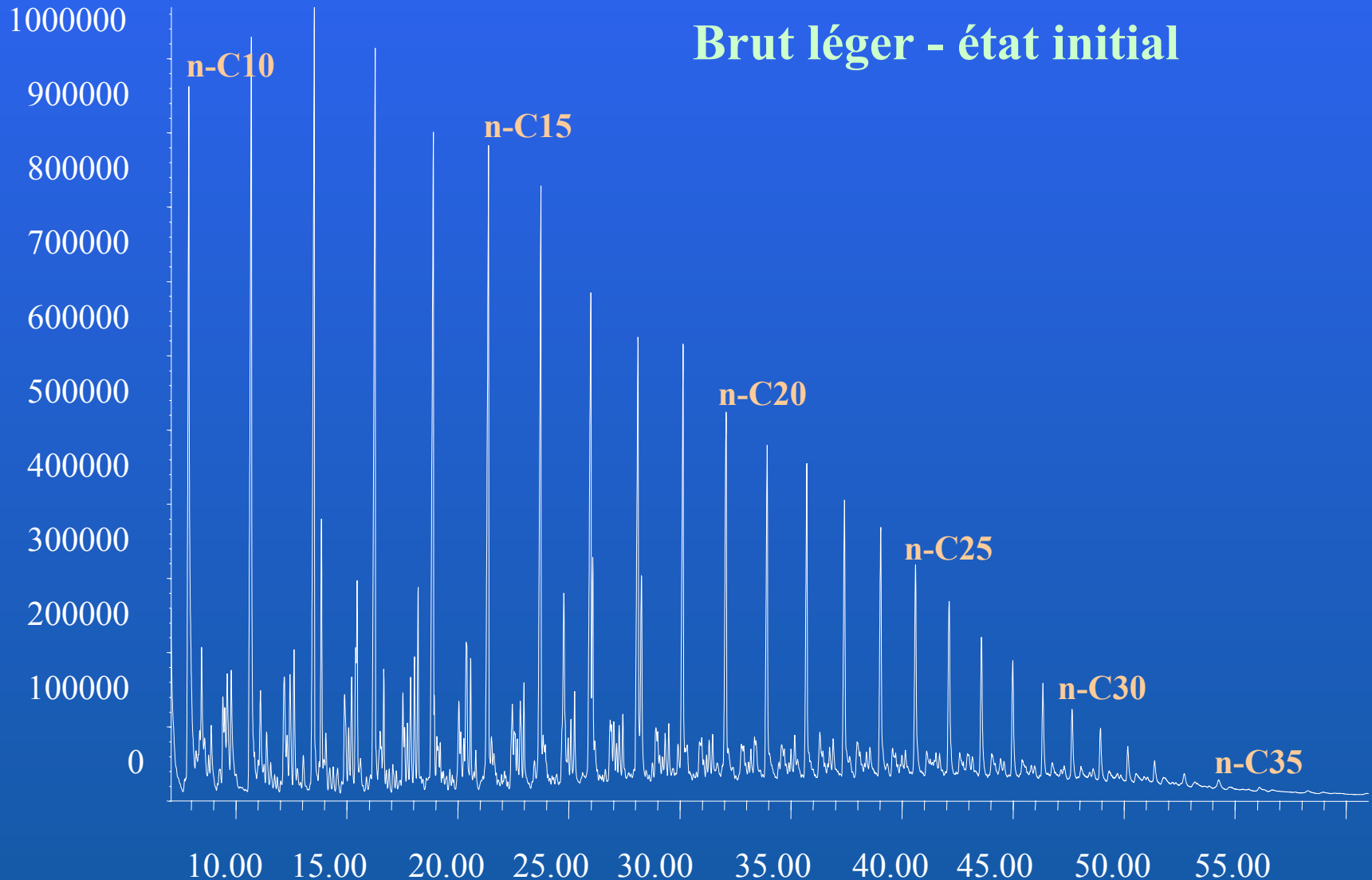


Asphaltènes

Phénomènes d'altération - Evaporation

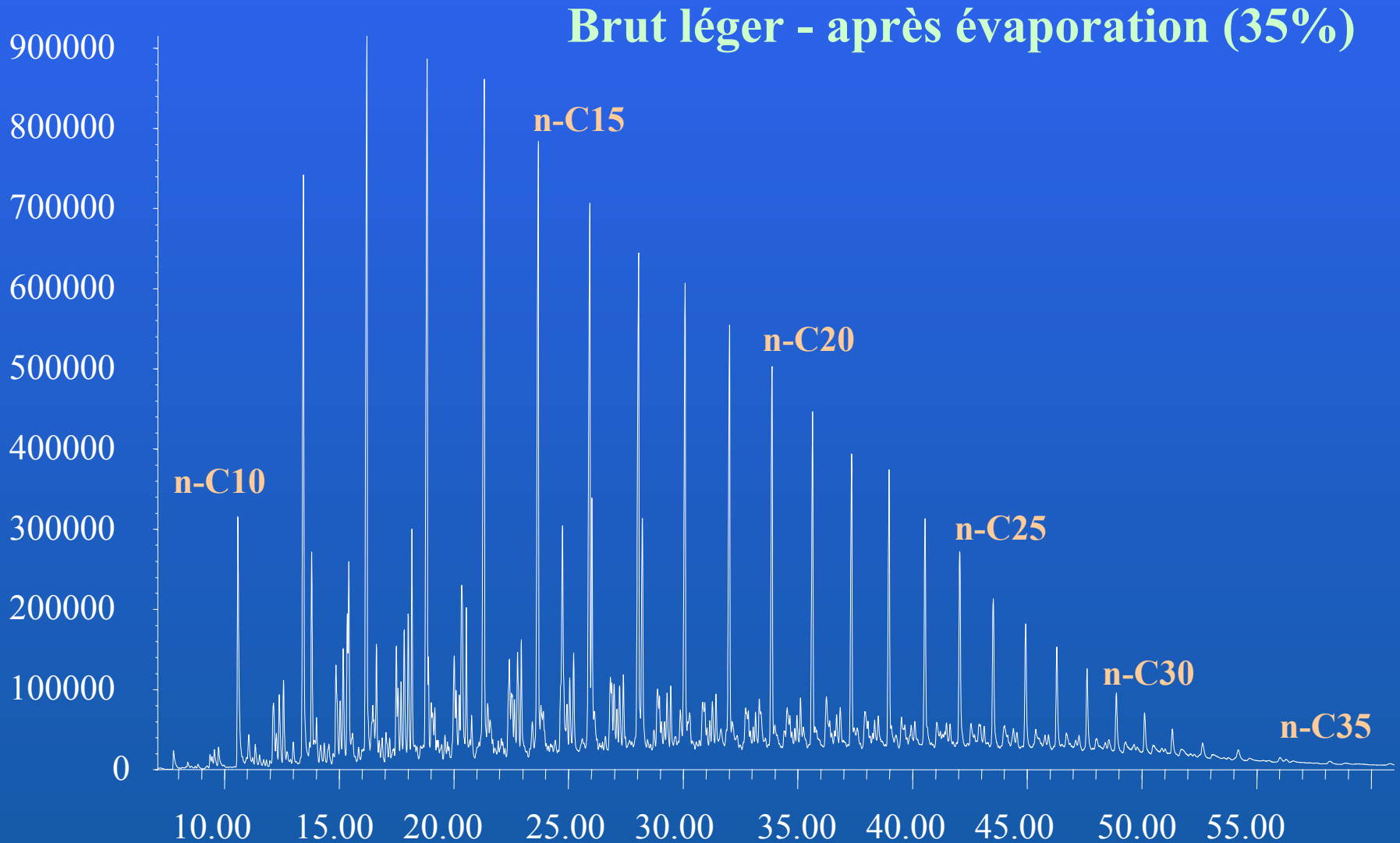
Abondance

Brut léger - état initial

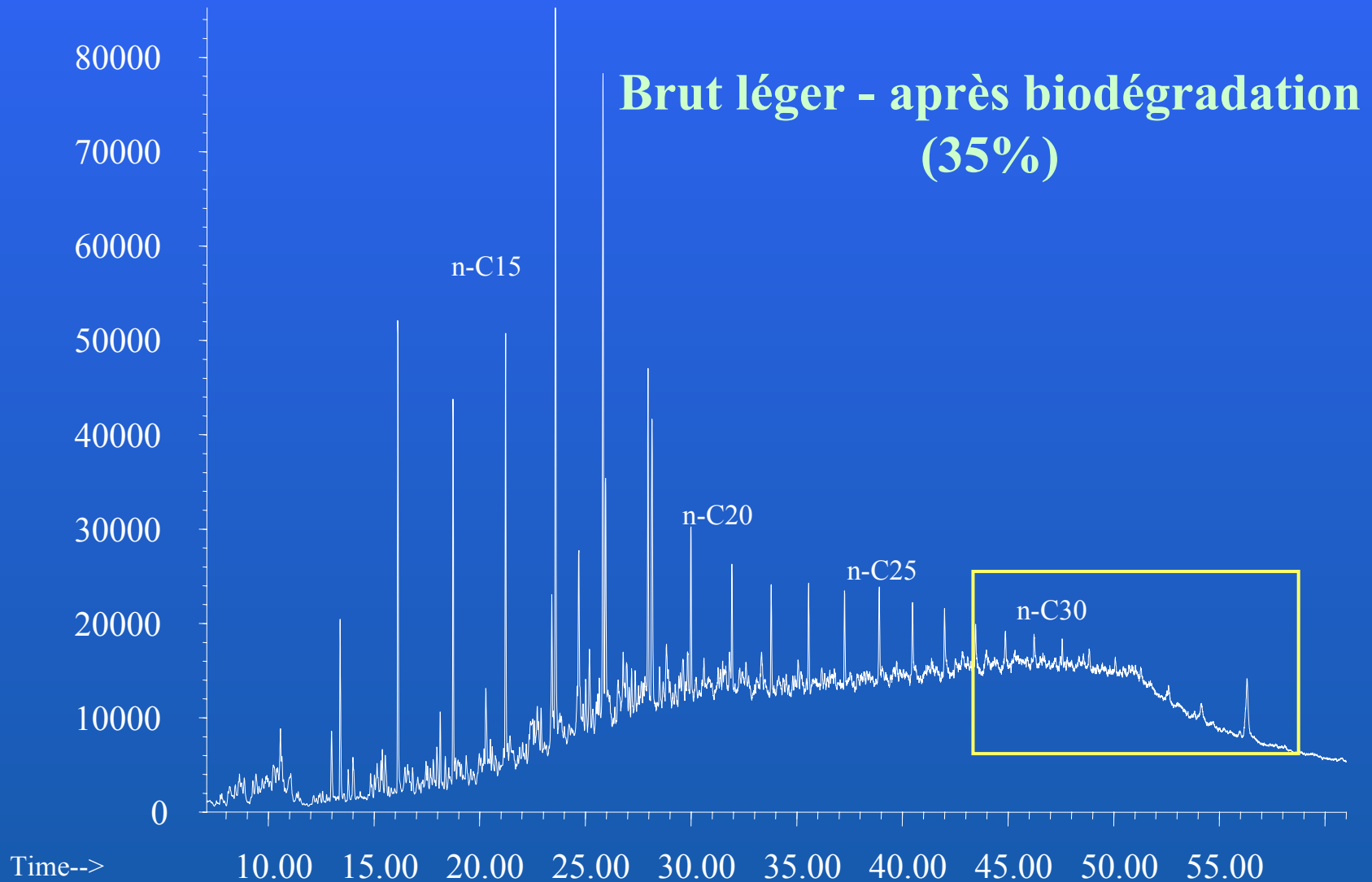


Phénomènes d'altération - Evaporation

Abundance



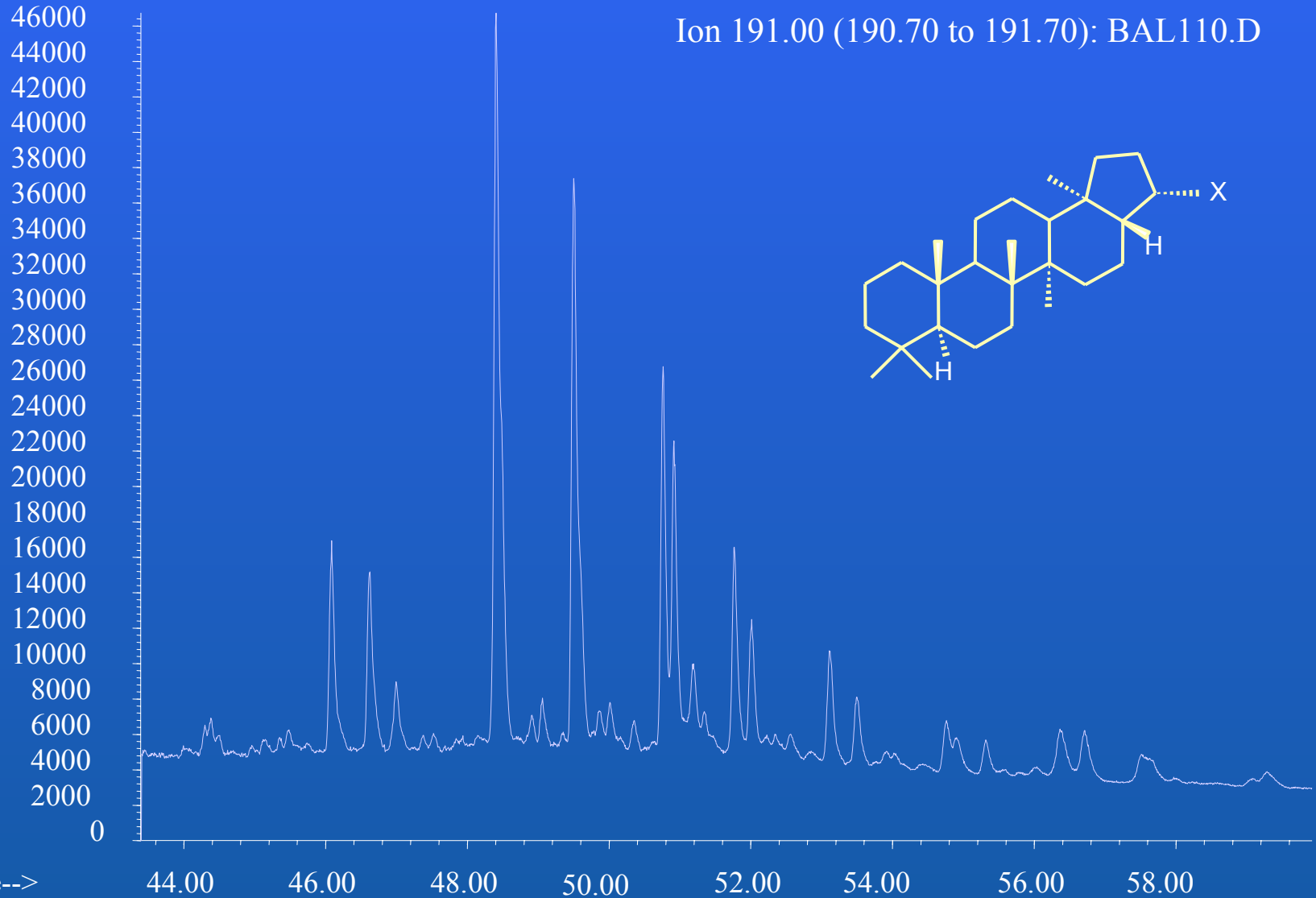
Phénomènes d'altération - Biodégradation



Phénomènes d'altération - Biodégradation

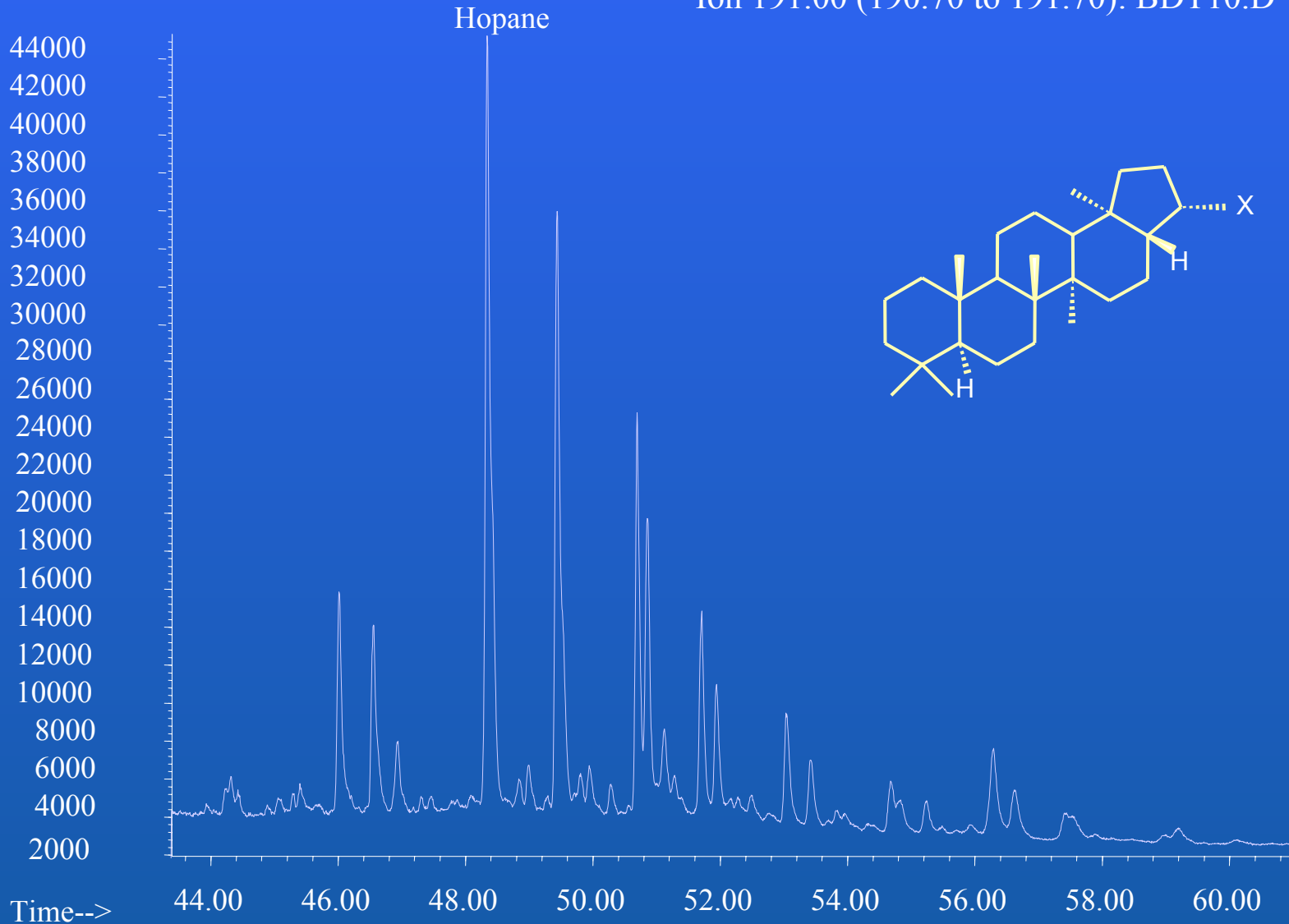
Hopane

Ion 191.00 (190.70 to 191.70): BAL110.D



Phénomènes d'altération - Biodégradation

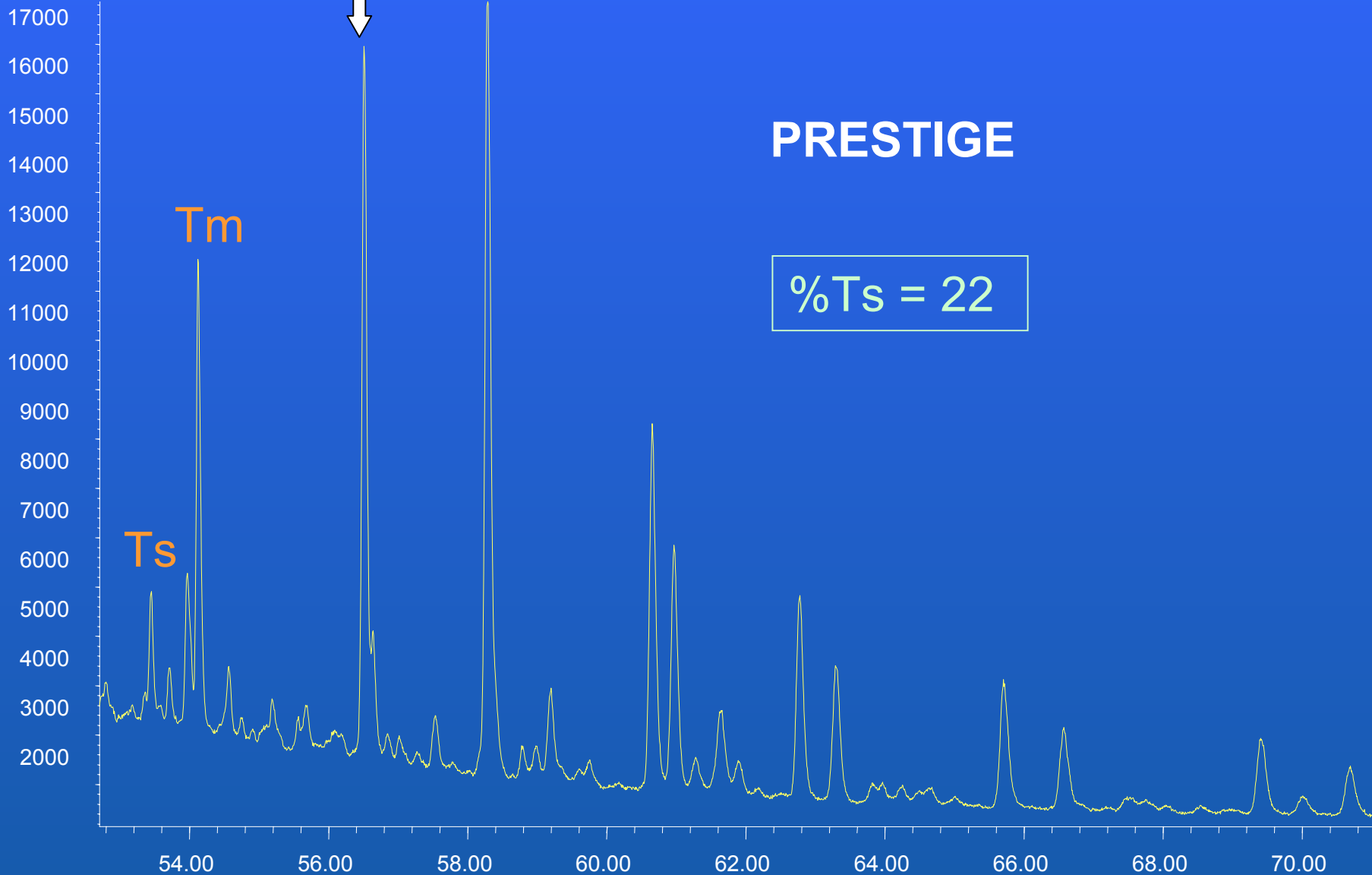
Ion 191.00 (190.70 to 191.70): BDT10.D



EXEMPLES

**Empreintes caractéristiques de
pollutions majeures**

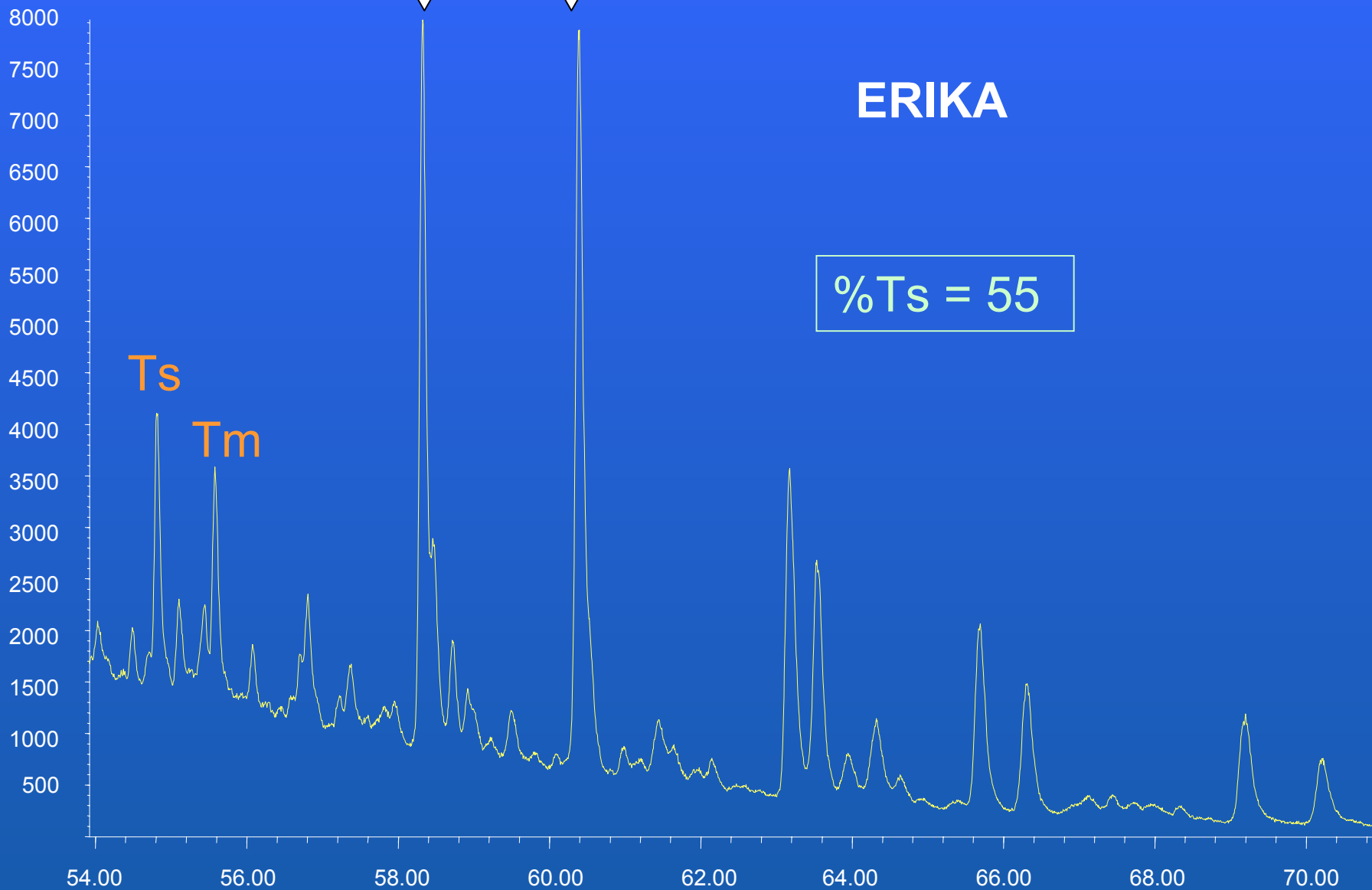
Abundance



PRESTIGE

%Ts = 22

Abundance



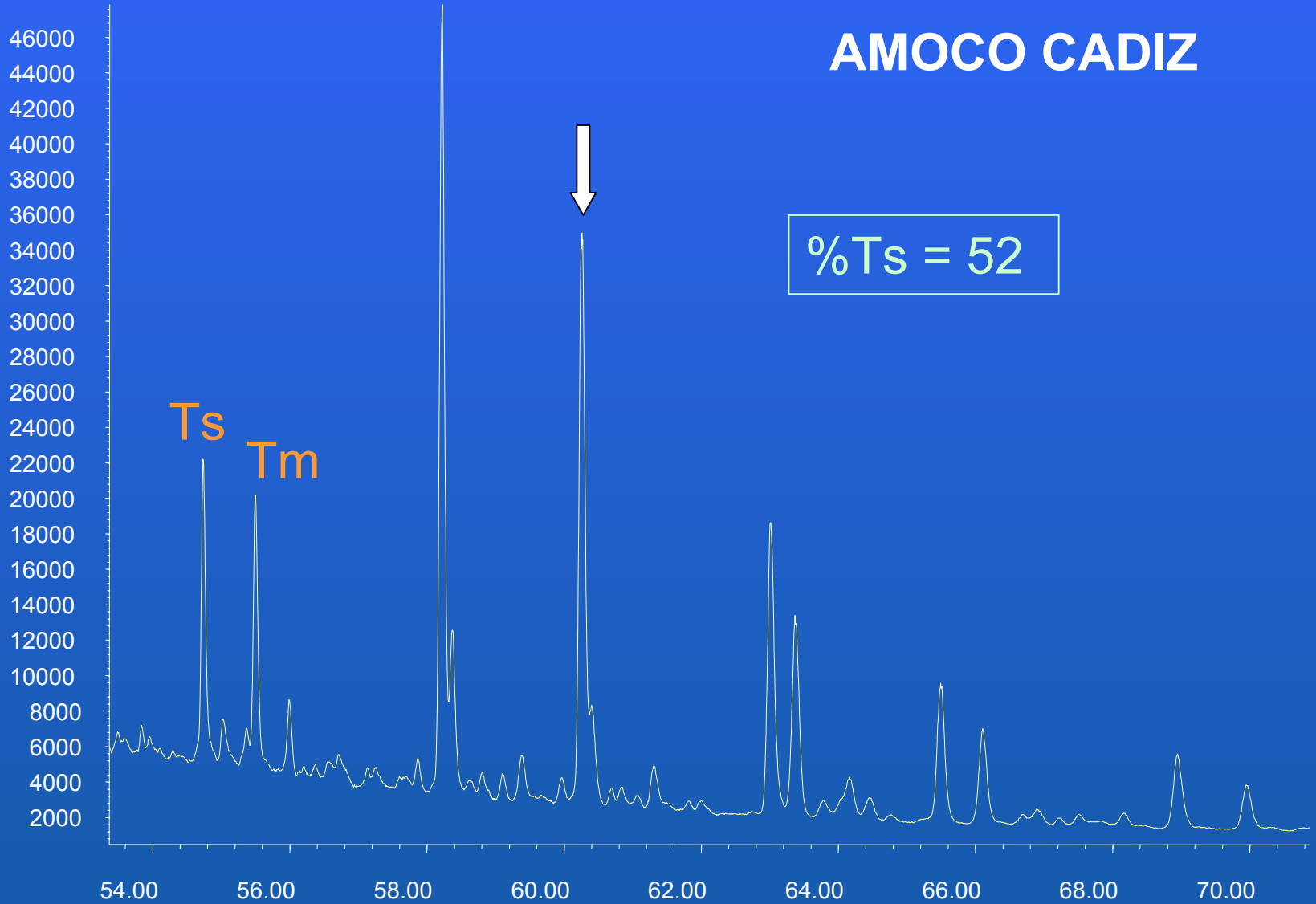
ERIKA

$\%Ts = 55$

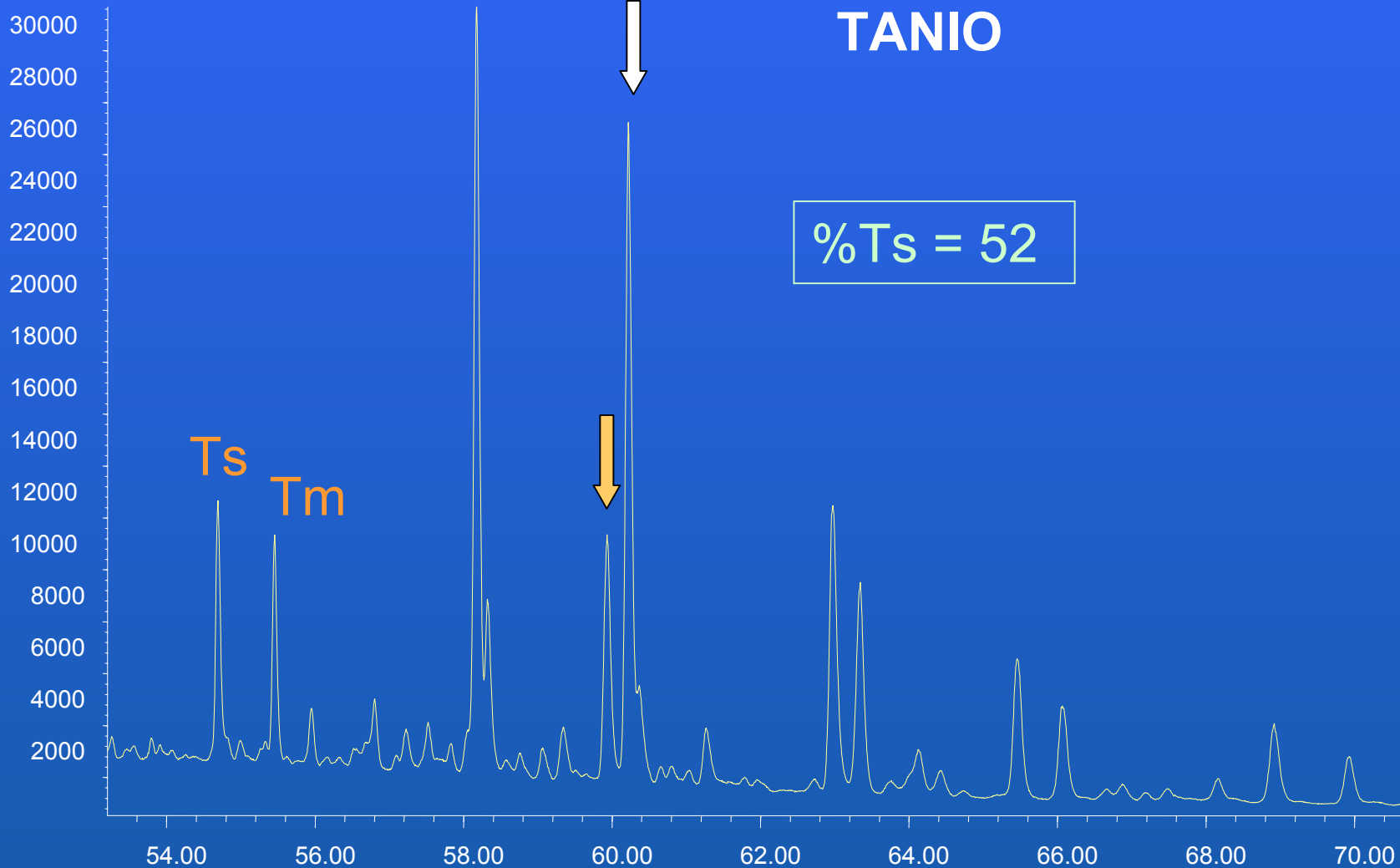
Ts

Tm

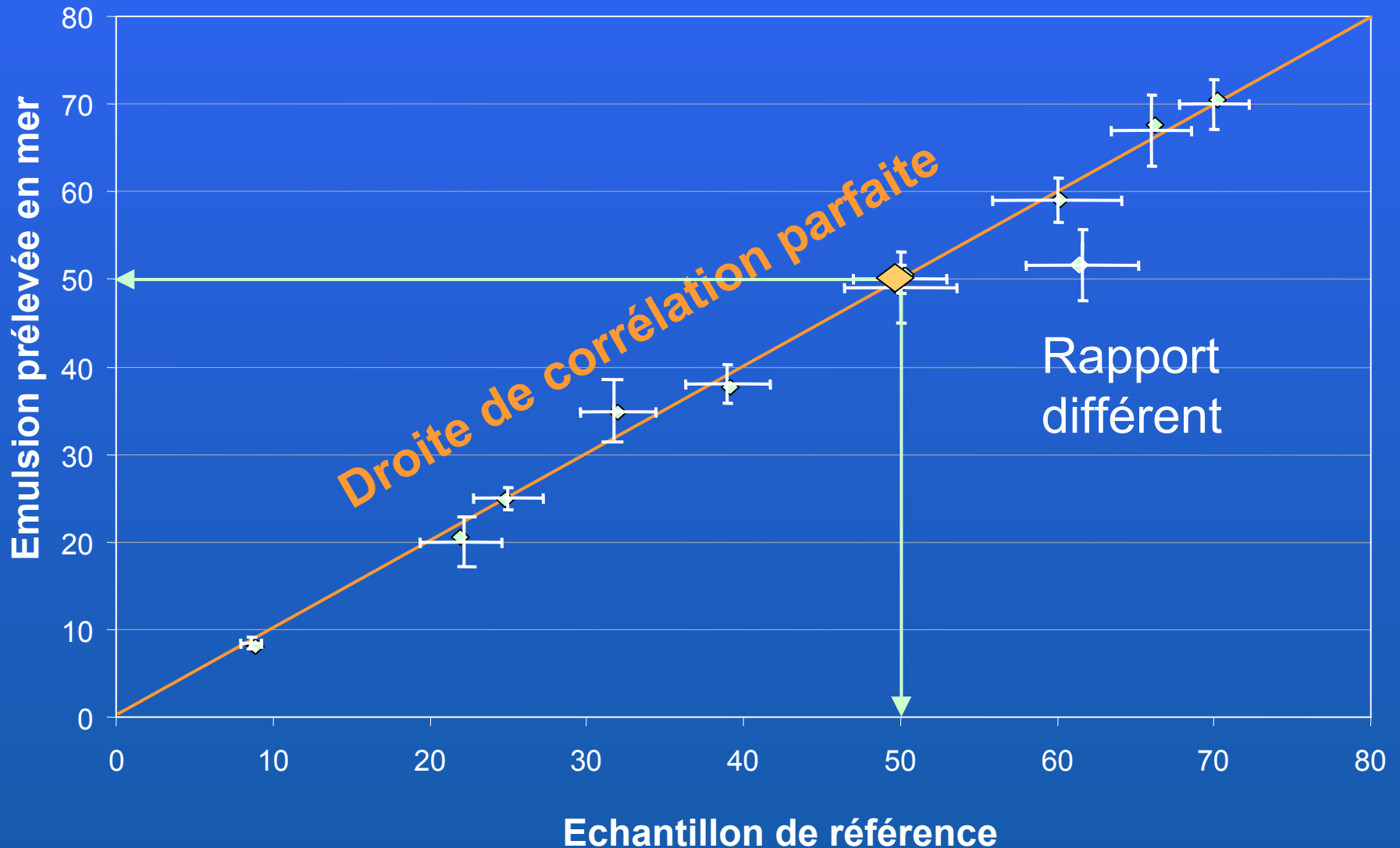
Abundance



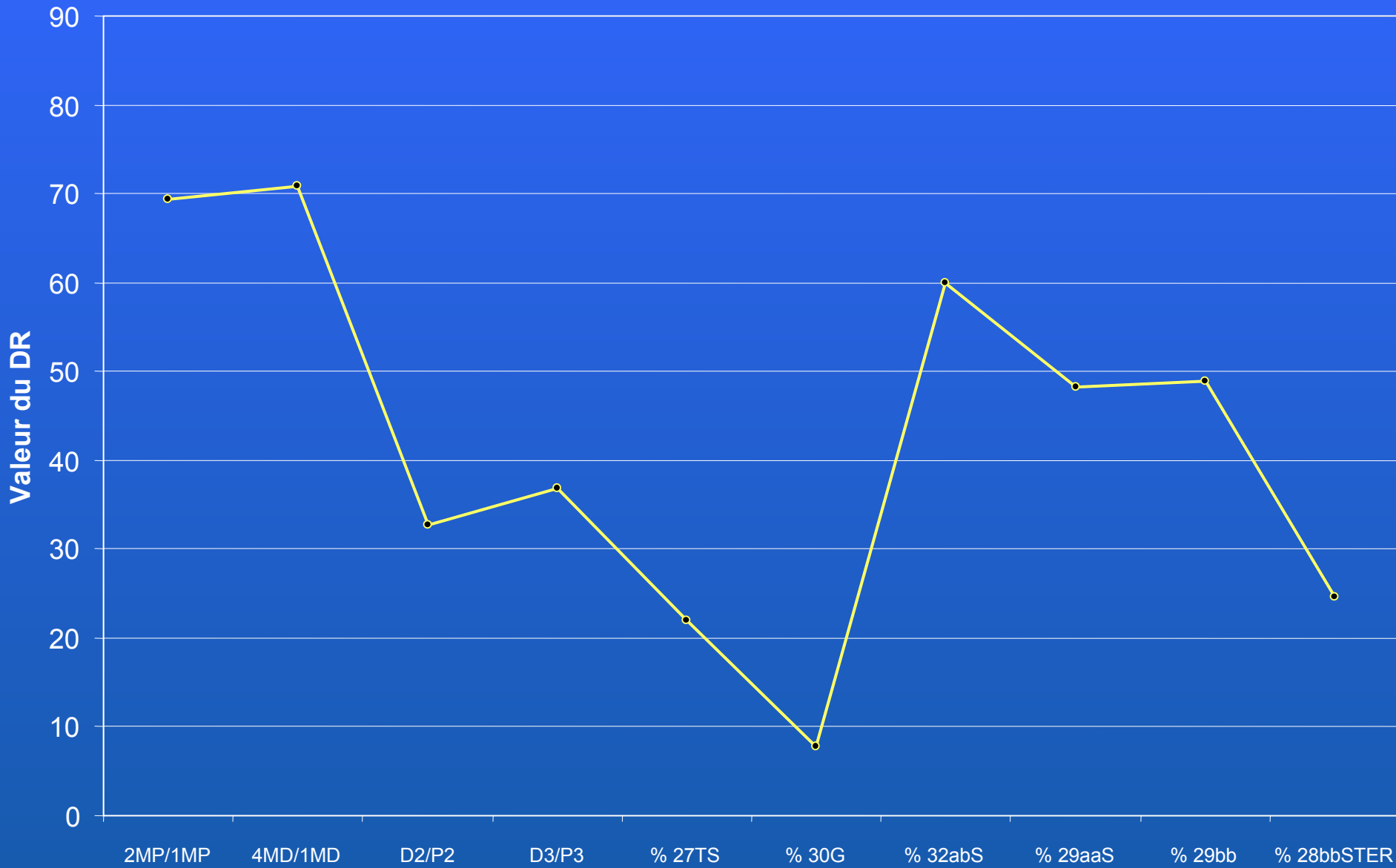
Abundance

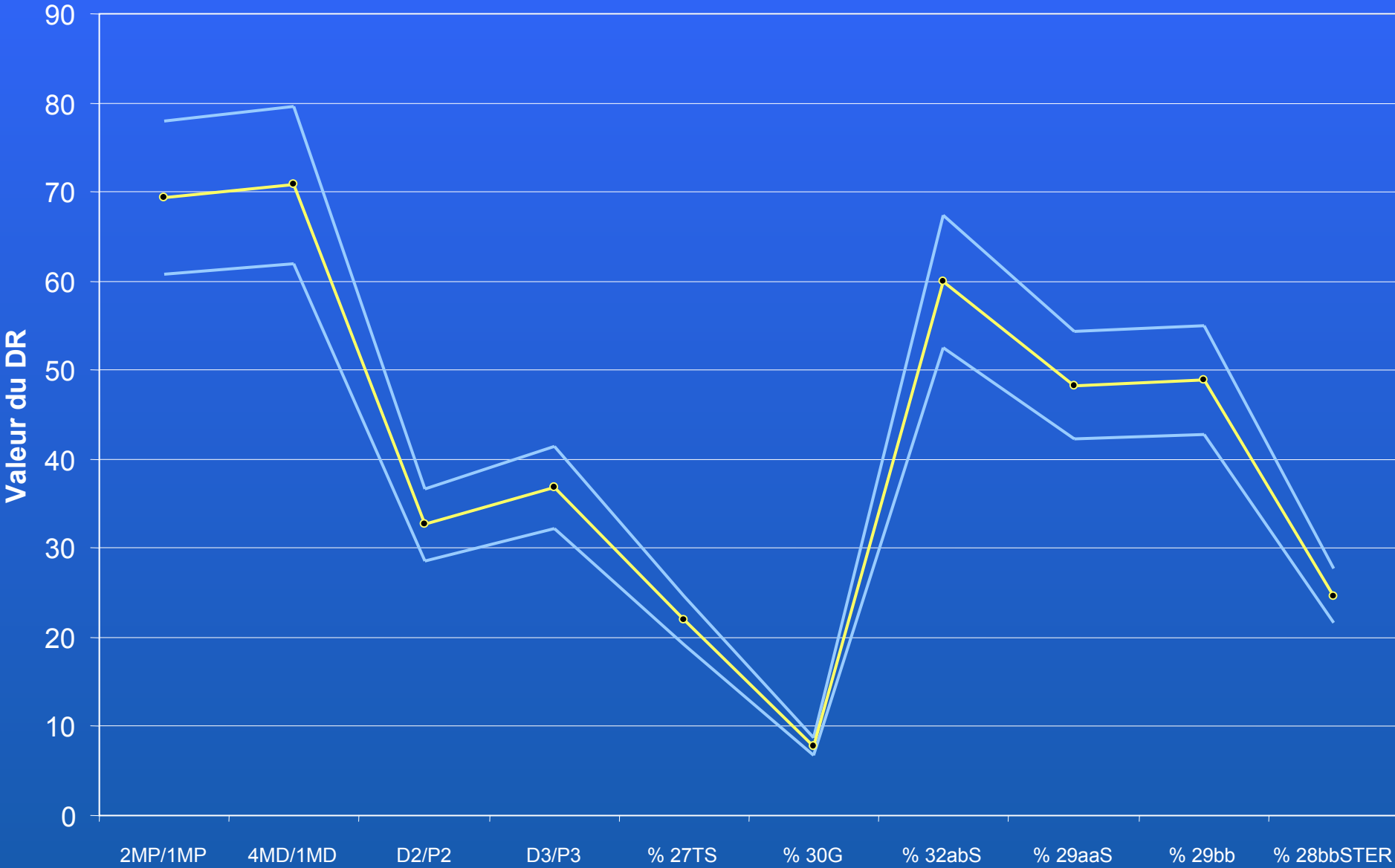
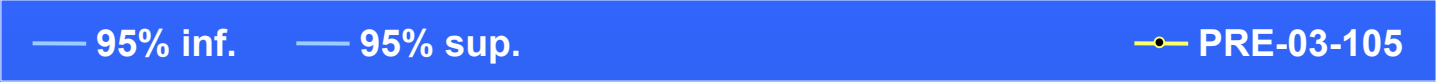


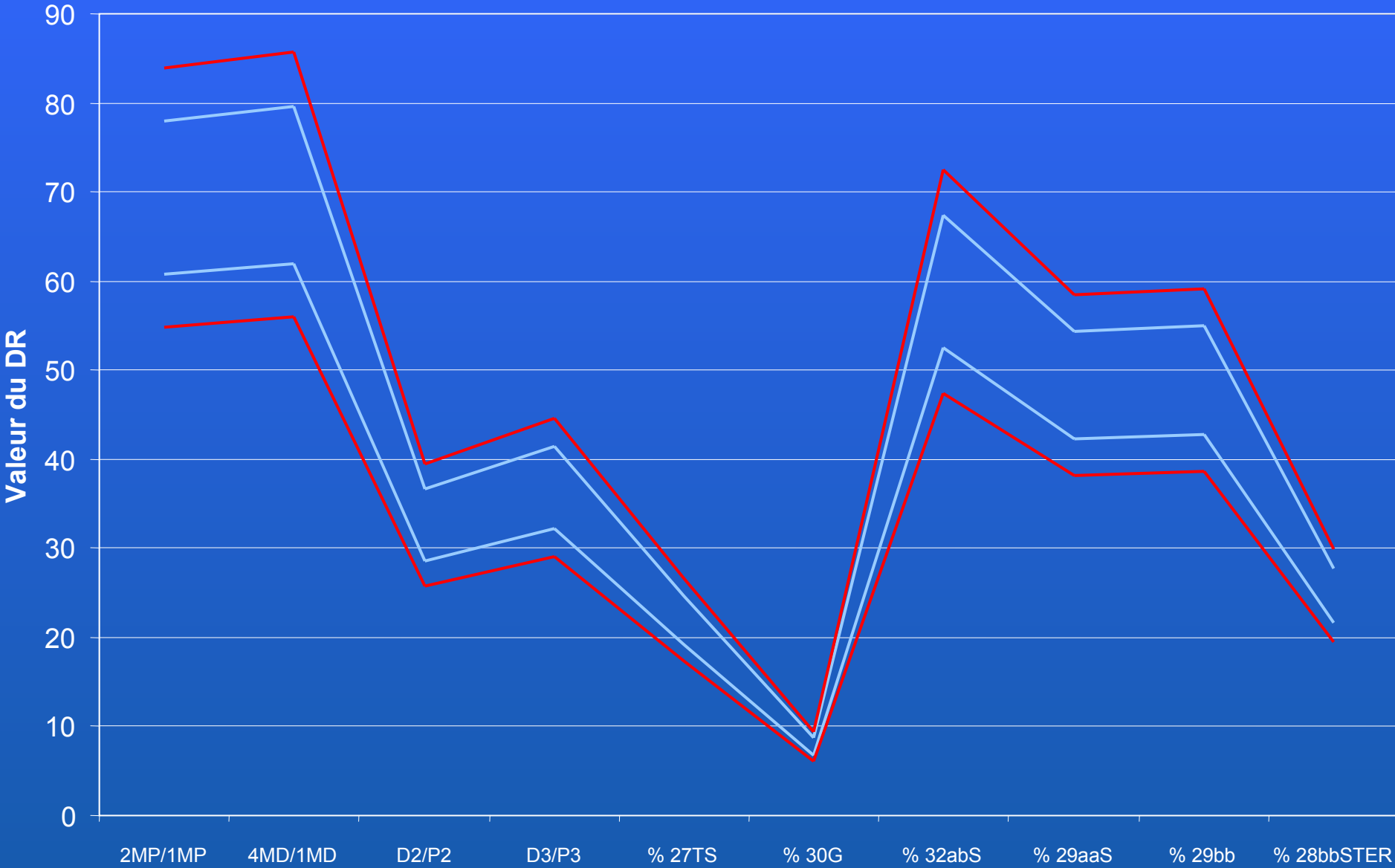
Corrélation référence - échantillon inconnu

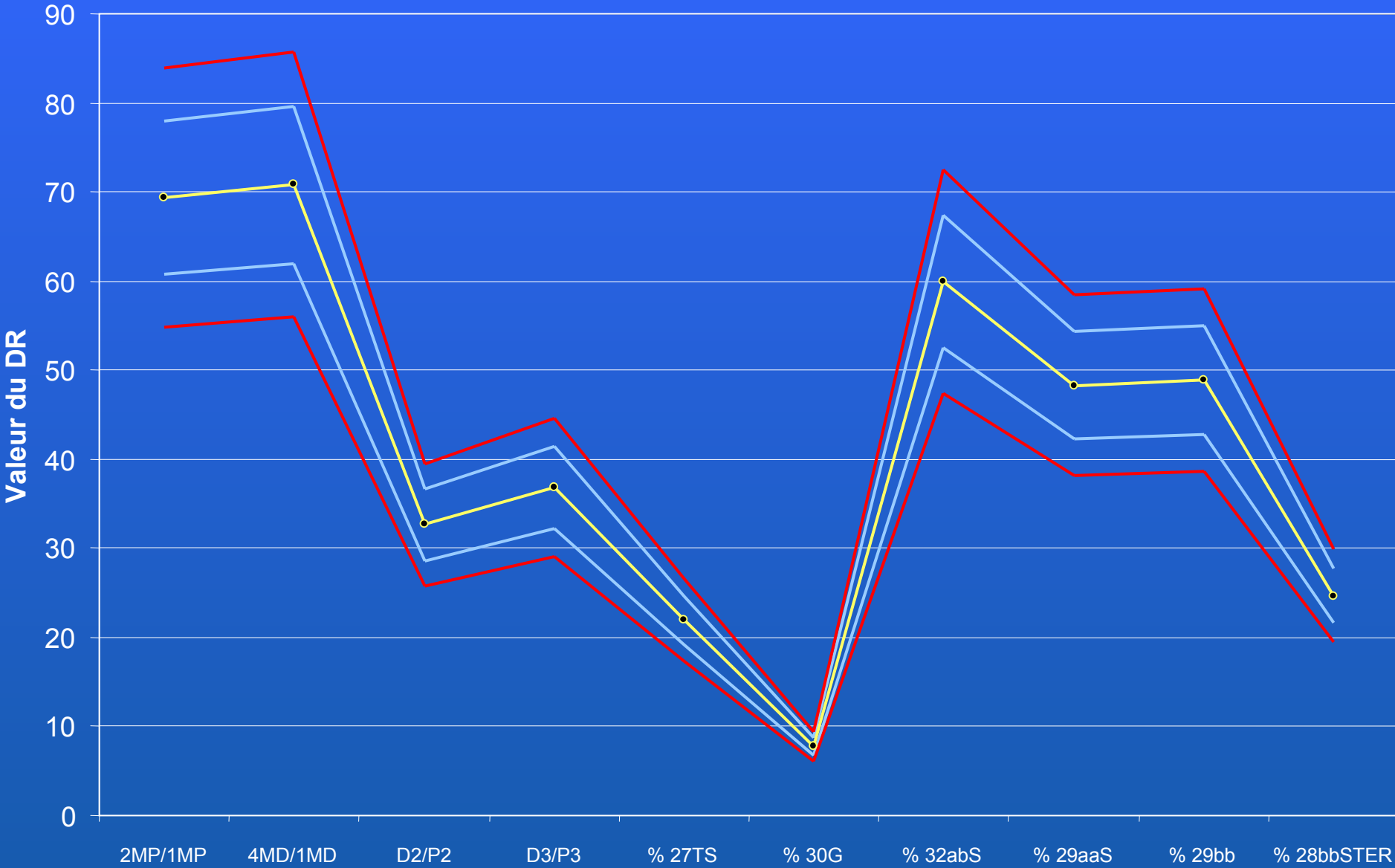


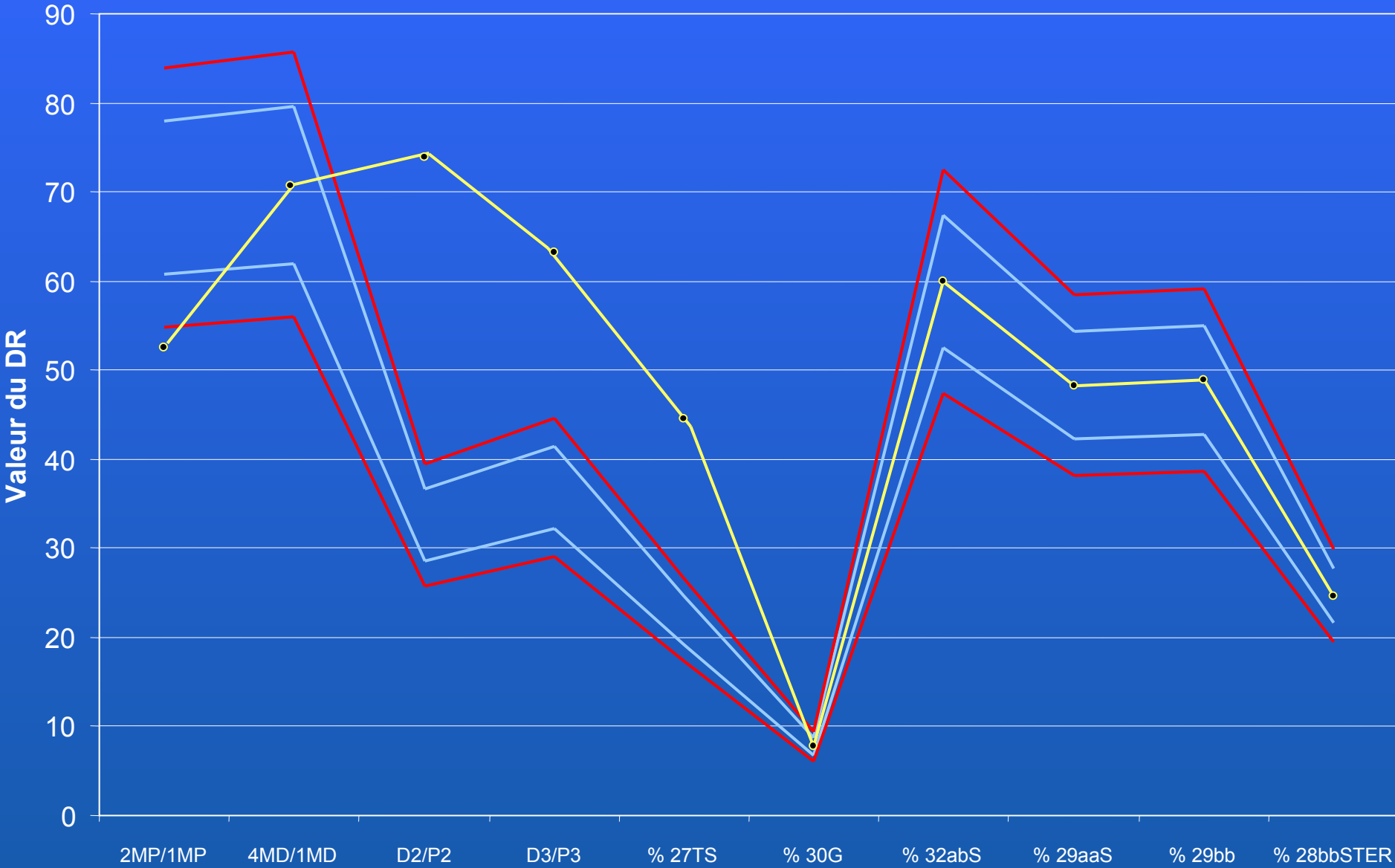
PRE-03-105











Analyses effectuées au *Cedre*

- Administratives
 - 100 pour le PRESTIGE
 - 40 pour le TRICOLOR
- Judiciaires
 - 160 pour le PRESTIGE

Évolution et comportement des hydrocarbures déversés en milieu maritime

évolutions des propriétés physico-chimiques
et évaluation des techniques de lutte



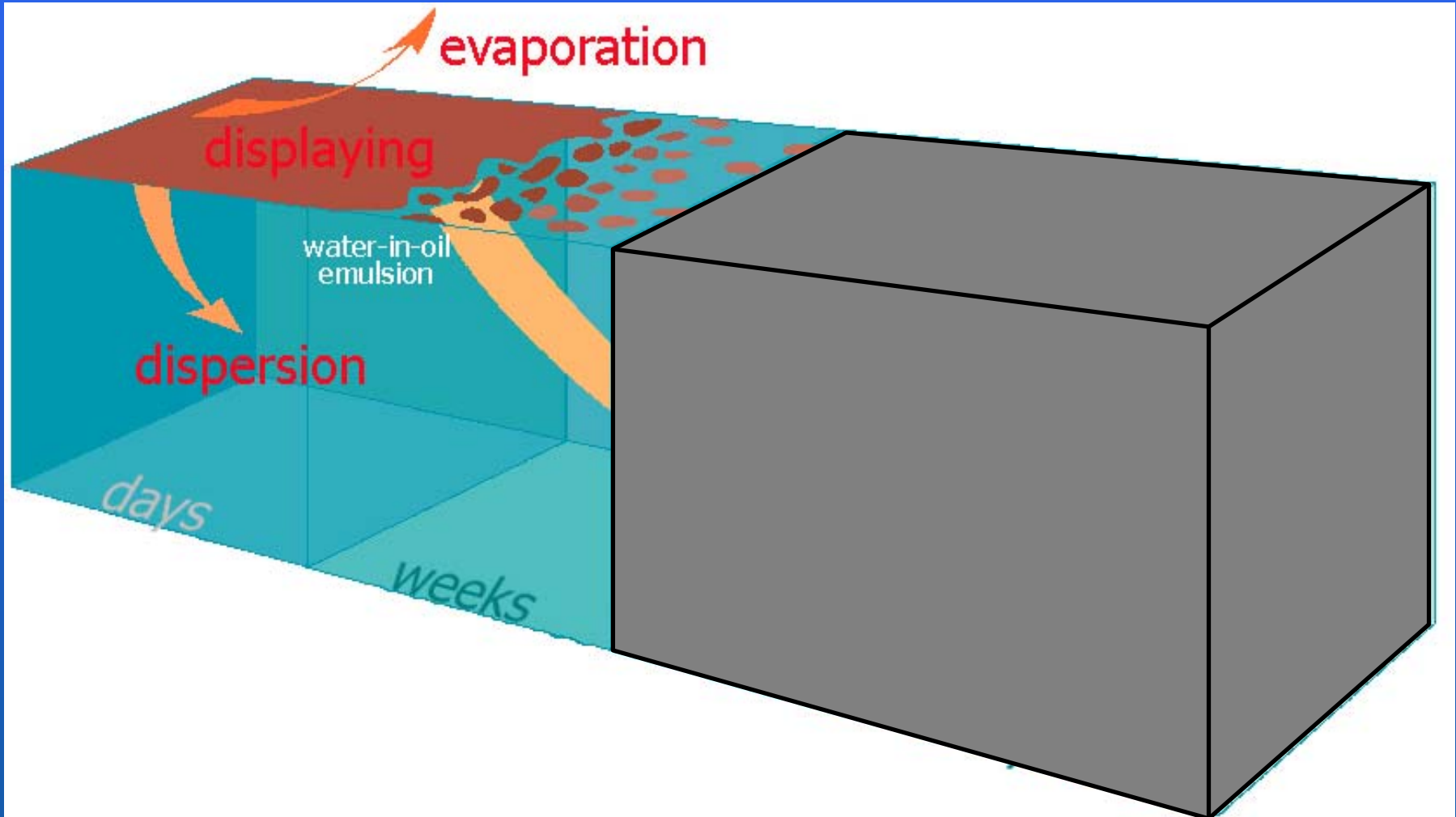
Vieillissement expérimental

Objectifs :

données expérimentales à l'échelle pilote sur le comportement de bruts de différents champs pétroliers

- 
- évaluer les évolutions en mer,
 - optimiser la réponse (**cas réel : ERIKA**)
 - élaborer le plan d'intervention en cas de déversement accidentel
(**pétrole identifié : exploitation Offshore**)

Processus de Vieillissement à court et moyen terme



Composition initiale



**Vieillissement et
dispersibilité du
pétrole**



Conditions Environnementales

**IMPACTS
POTENTIELS**

Nécessité de
données
expérimentales

RÉPONSE

IMPORTANCE DE L'ÉCHELLE PILOTE

ESSAI EN MER :
Expérimentation Rapsodi

Conditions réelles
mais mise en
œuvre compliquée

ÉCHELLE PILOTE :
- Canal d'essais (Polludrome)
- Cellules flottantes

Bonne alternative

LABORATOIRE :
- tests de dispersibilité (IFP, WSL, ...)
- processus de vieillissement

Procédures simples
mais non réalistes

Tests de Laboratoire

Étude de vieillesse

Formation d'émulsion

Études de Dispersibilité

test IFP
test WSL



Protocole de test

- Température : 10°C et 20°C
(ou température moyenne du champ)
- Energie d'agitation : 1 niveau (mer 3)
- 20 pétroles différents, 20 litres / test
- Durée du test : 120 heures minimum
- Echantillonnage régulier (phase initiale)
- Test de dispersibilité *in situ*

Mesures

Paramètres Physico- Chimiques

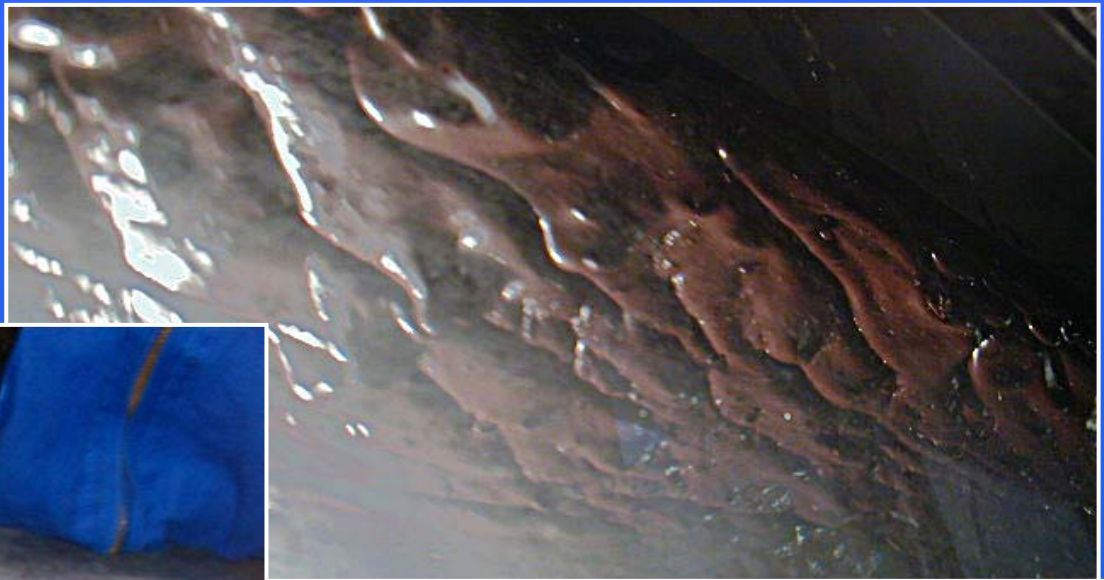
- Viscosité
- Densité
- Teneur en eau
- Evaporation / Composition
- Point d'éclair
- stabilité de l'émulsion

Évaluation

Possibilités de traitement

- Dispersibilité (test IFP)
- Adhérence du pétrole
- **Biodegradabilité du pétrole**
(analyses HPLC et GC)

Sampling Procedure

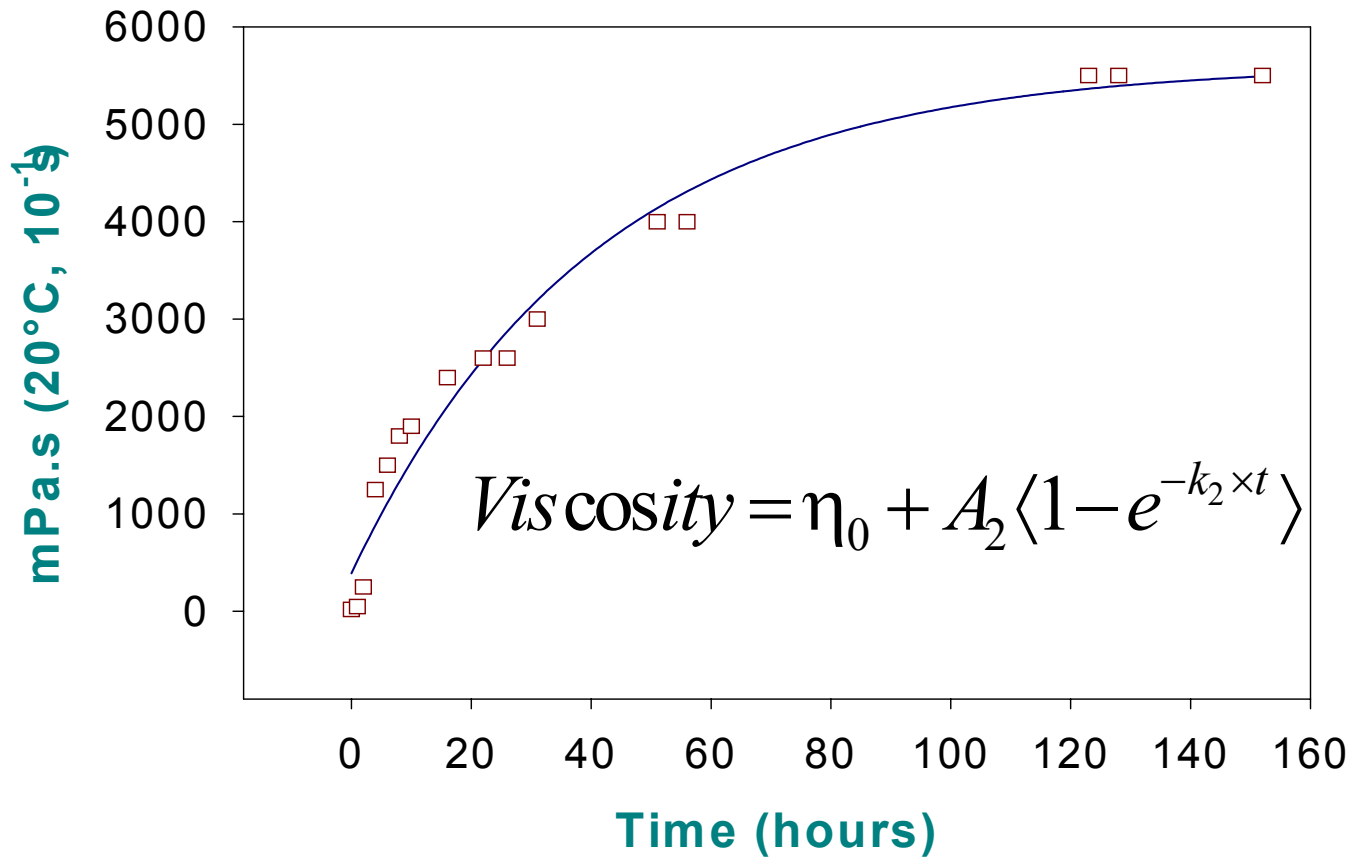


Résultats Expérimentaux

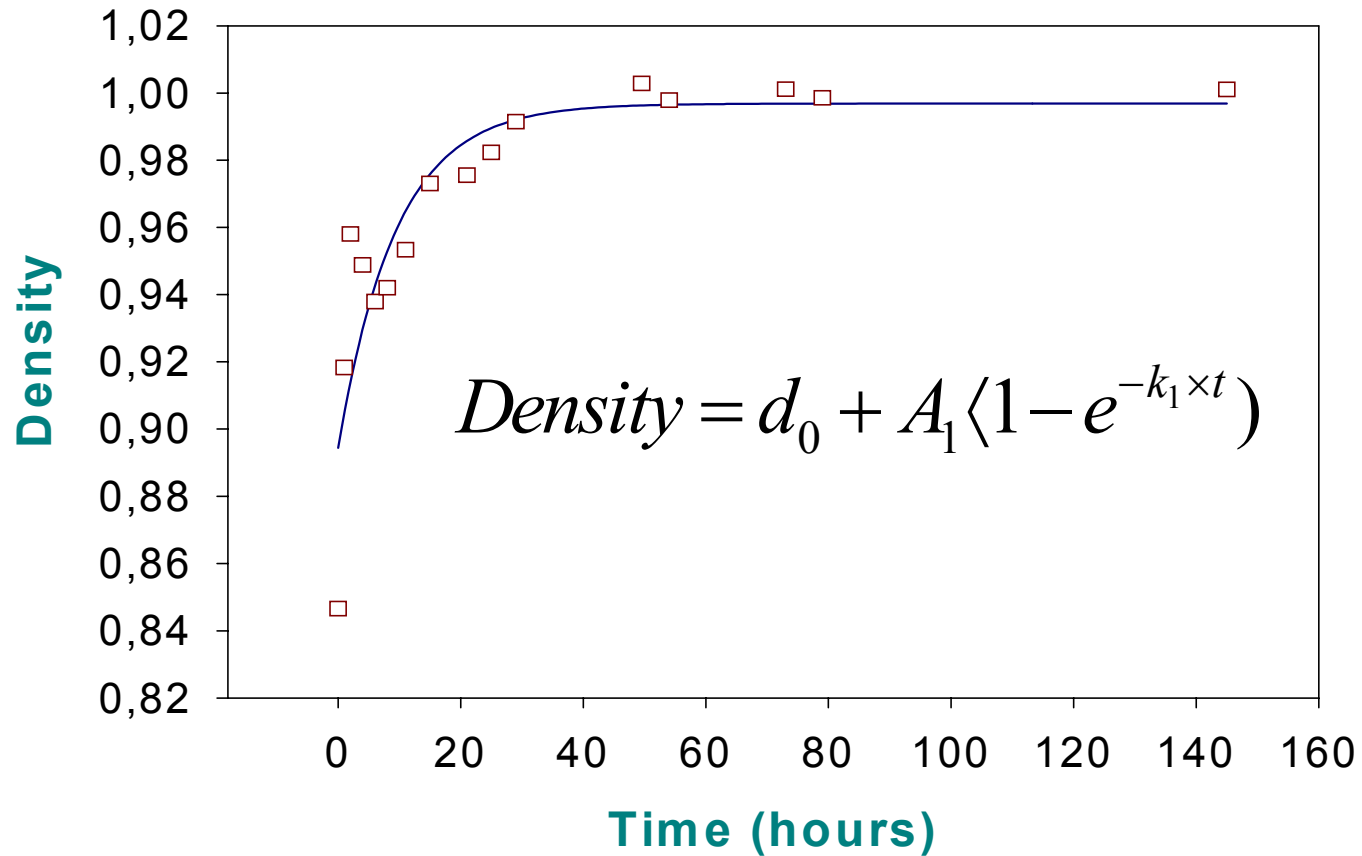
- Températures de test : 10 et 20°C
- 5 bruts :
 - 0.822 < densité < 0.864
 - 7 < viscosité < 20 mPa.s à 20°C
- Exemples d'évolutions
- Modélisation des courbes exp.
- Comparaisons (température, pétrole)

Viscosité

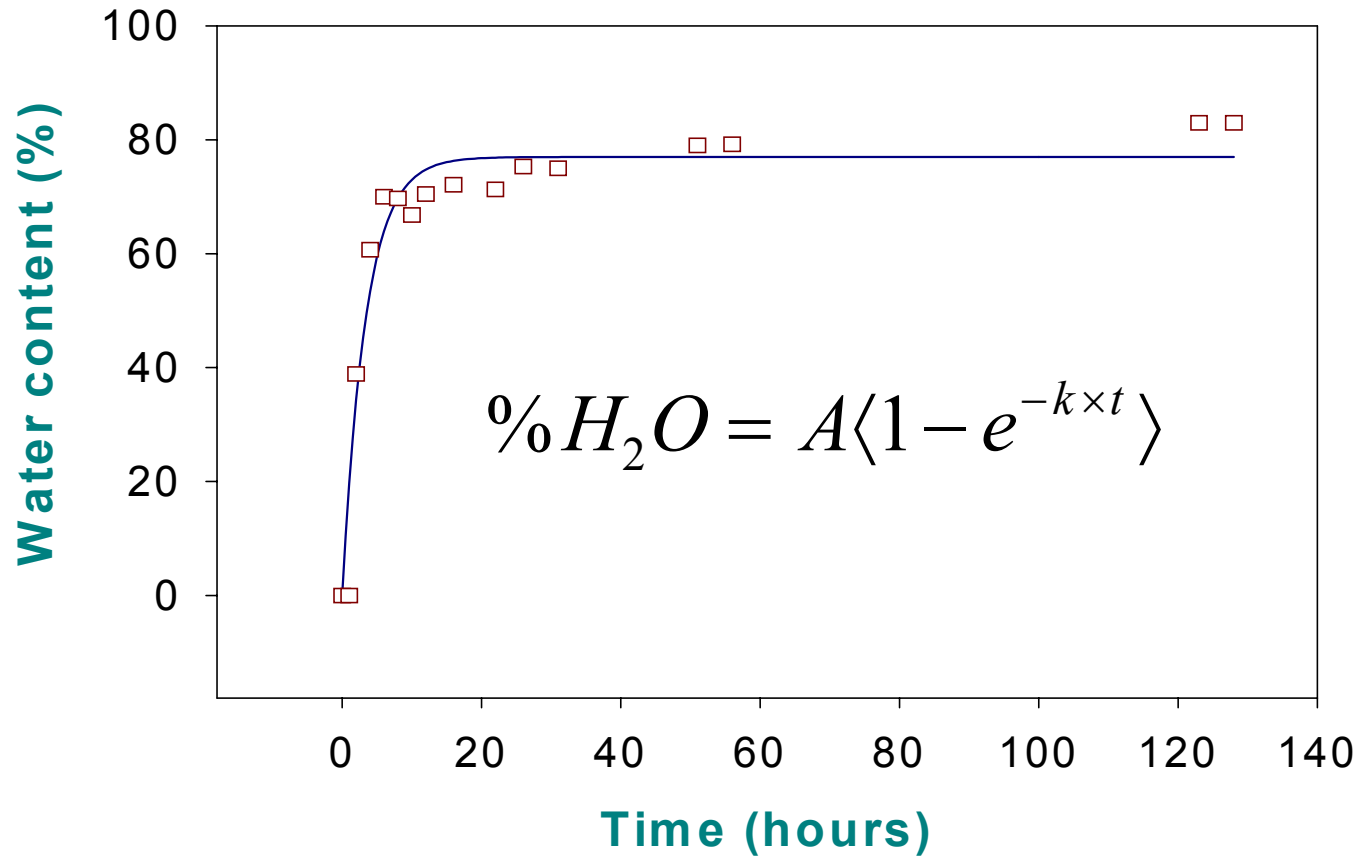
‘ Exponential Rise to a Maximum ’



Densité

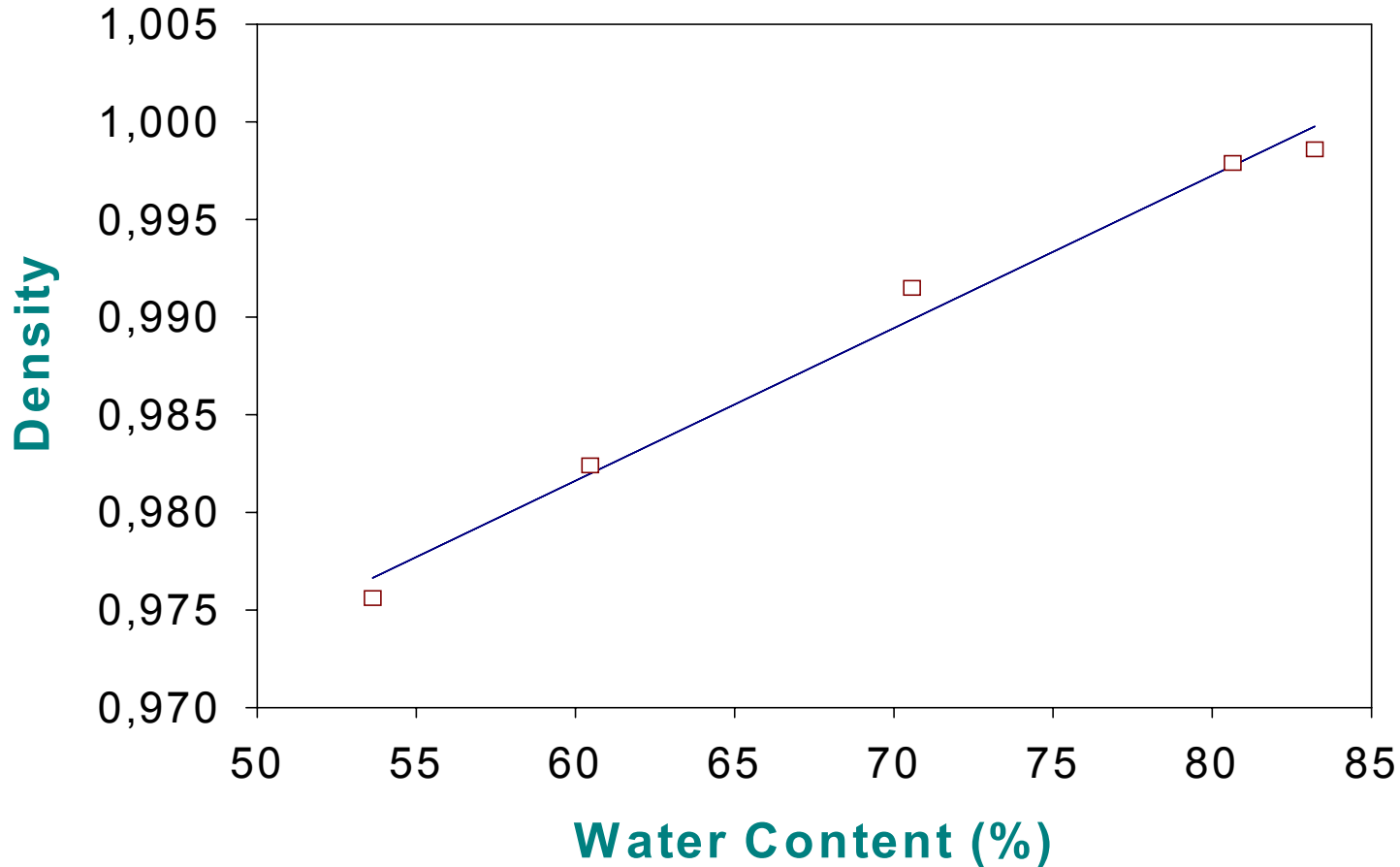


Teneur en eau



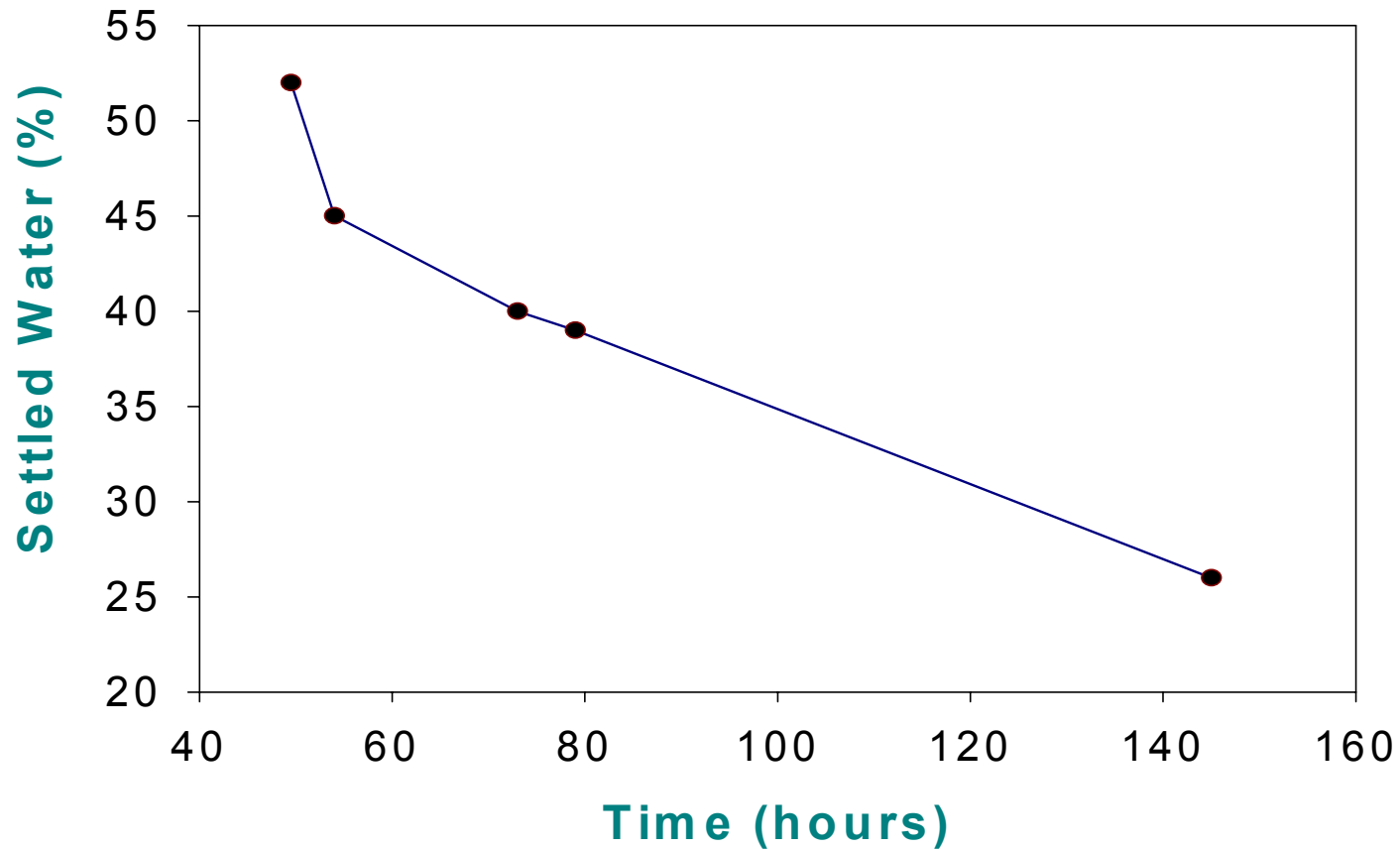
Densité = f(teneur en eau)

$$d_{emulsion} = d_{HC} + \%_{water} (d_{water} - d_{HC})$$



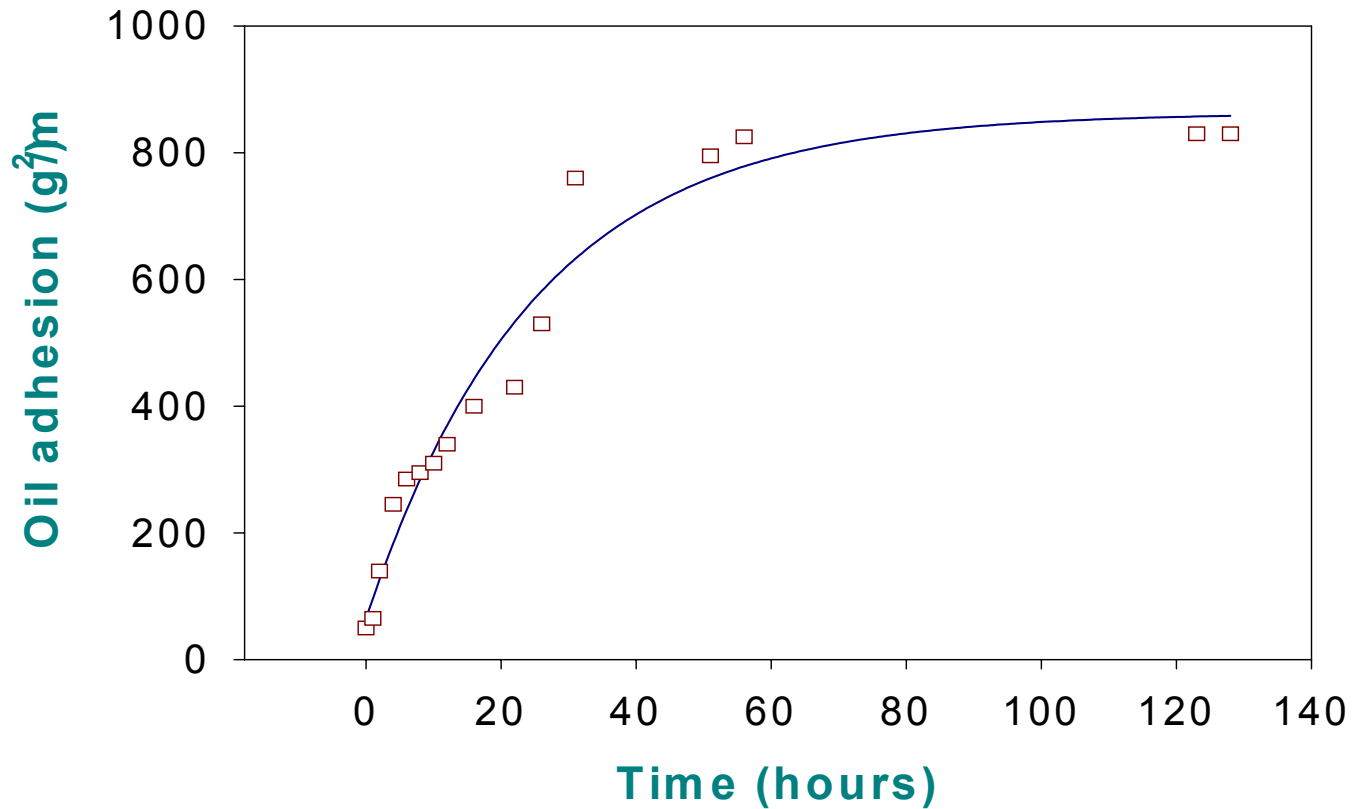
Stabilité des émulsions

Emulsion Water Content : 80%



Adhérence du pétrole

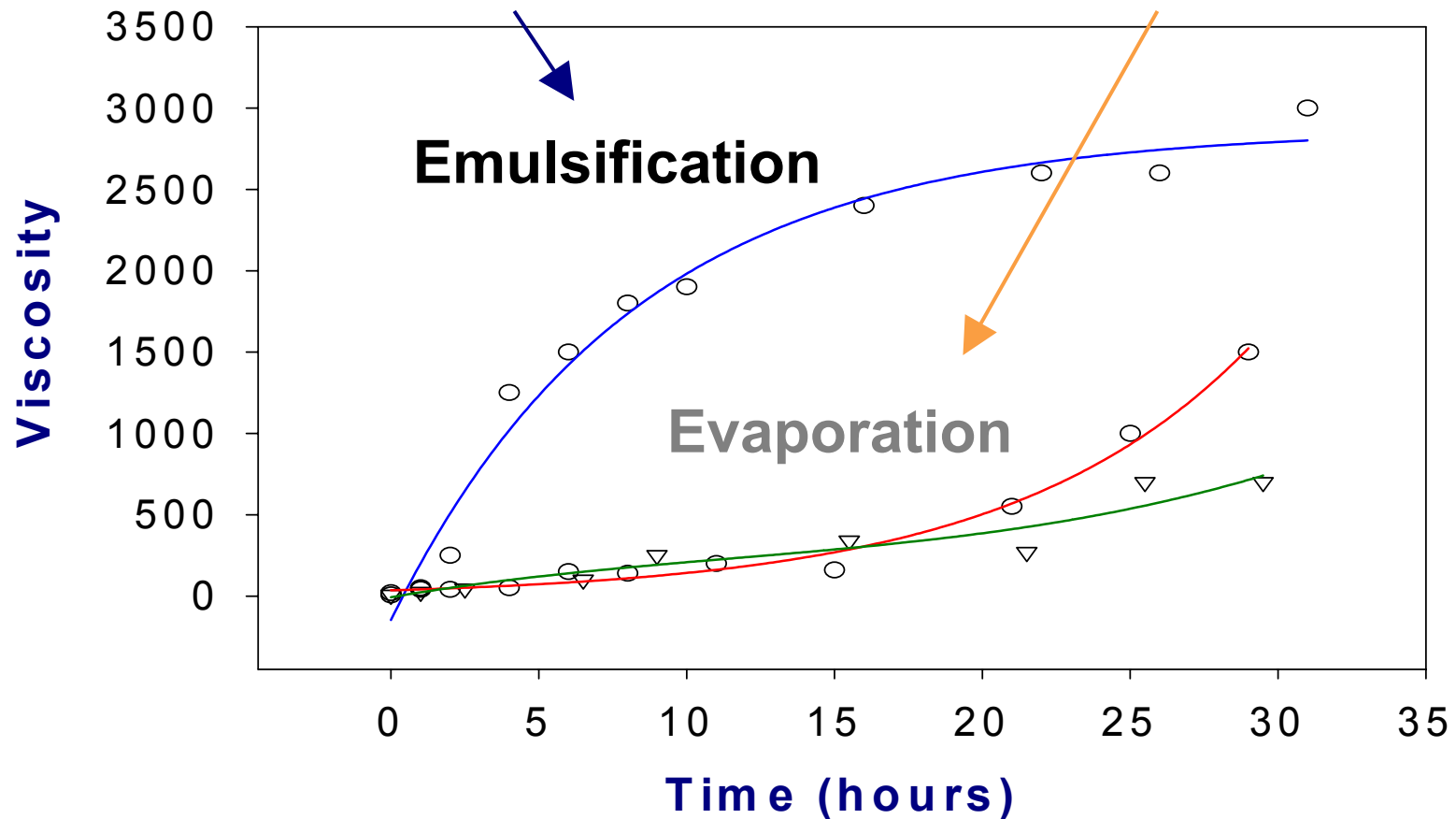
$$Adhesion = Ad_0 + A_3 \langle 1 - e^{-k_3 \times t} \rangle$$



Différences d'évolutions

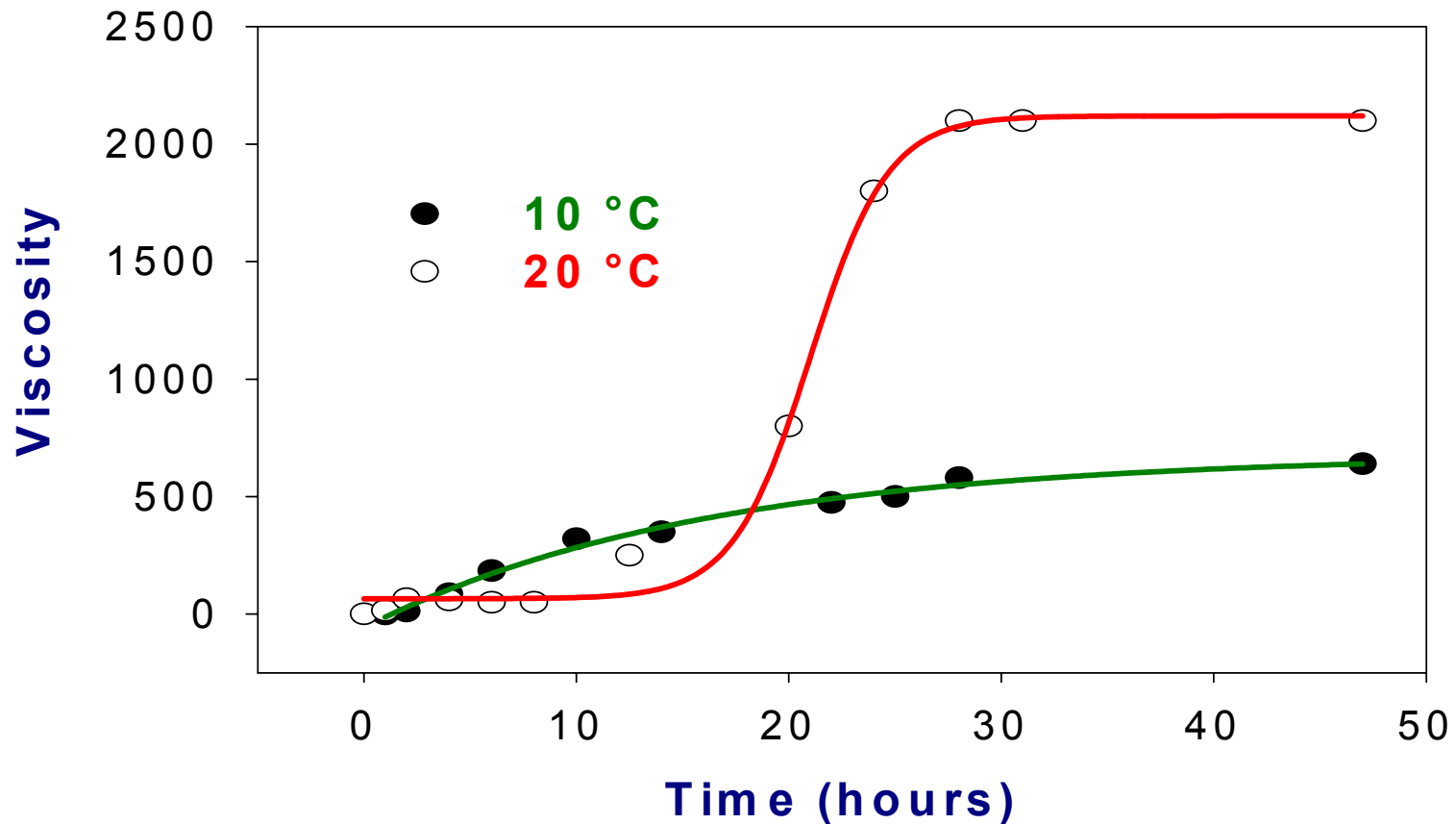
(Nature du pétrole - accroissement initial)

$$\text{Viscosity} = \eta_0 + A_2 \langle 1 - e^{-k_2 \times t} \rangle \quad \text{or} \quad \text{Viscosity} = \eta_0 + A_4 \times e^{k_4 \times t}$$



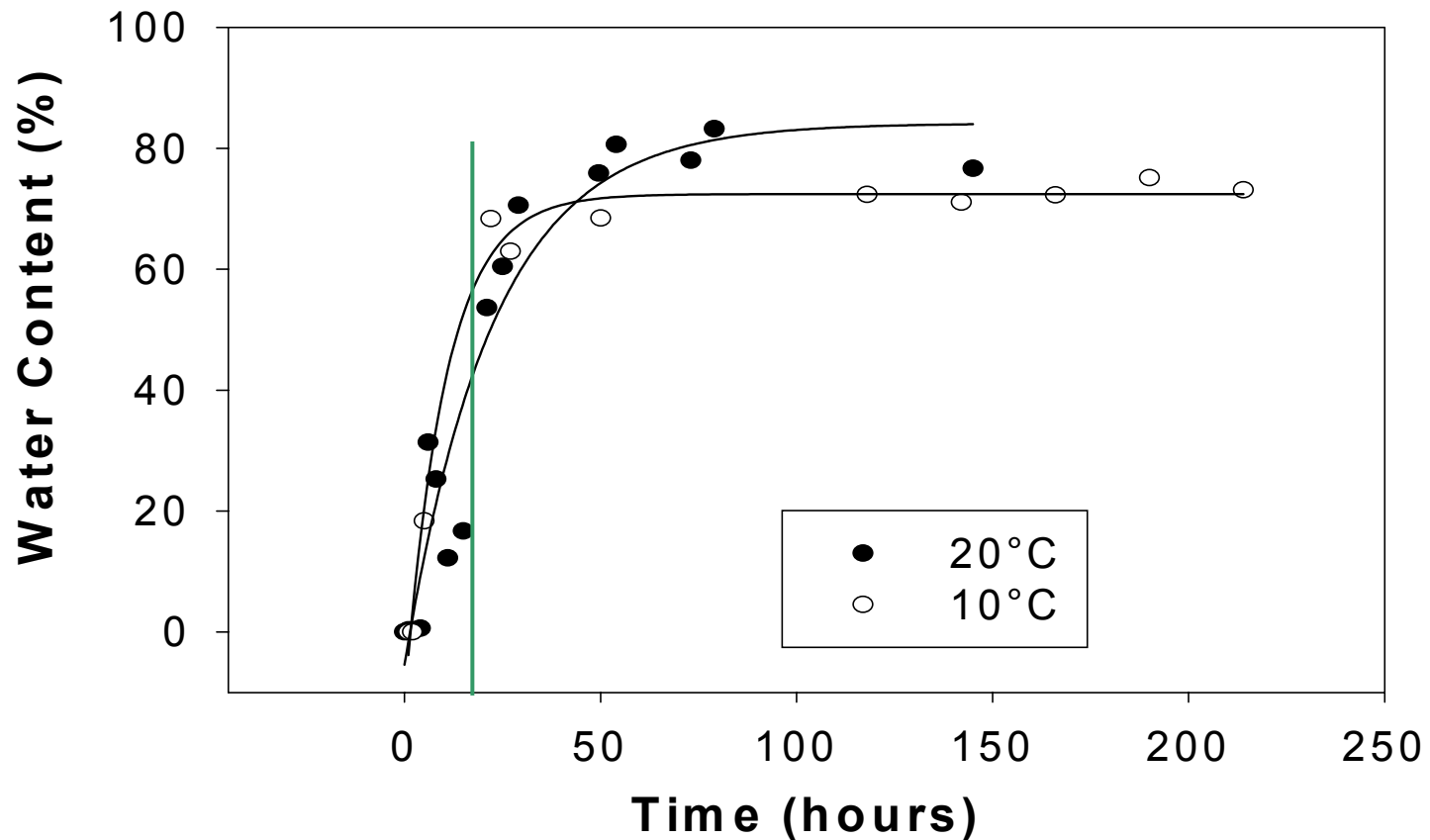
Différences d'évolutions

(Température - accroissement initial)

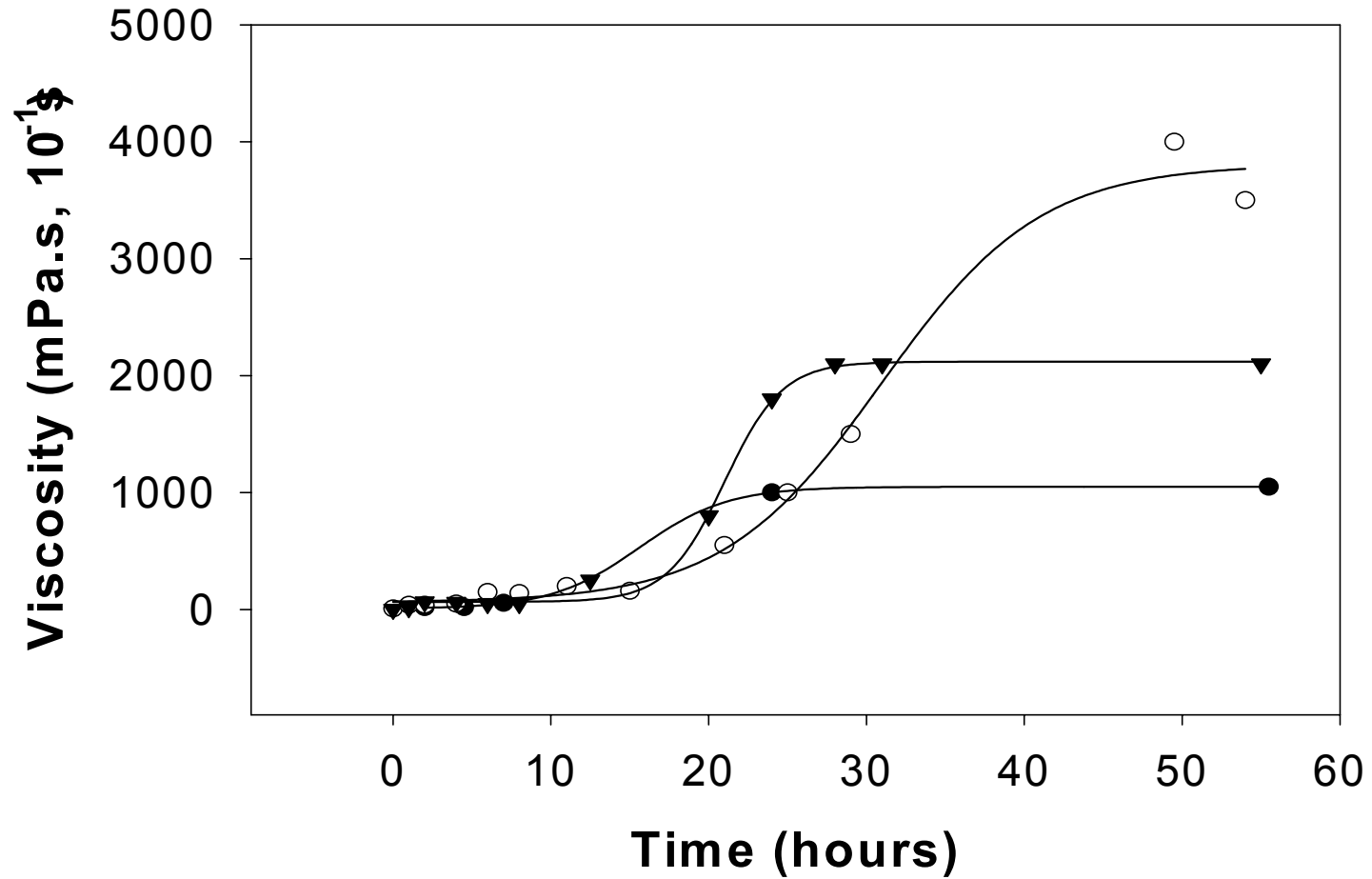


Différences d'évolutions

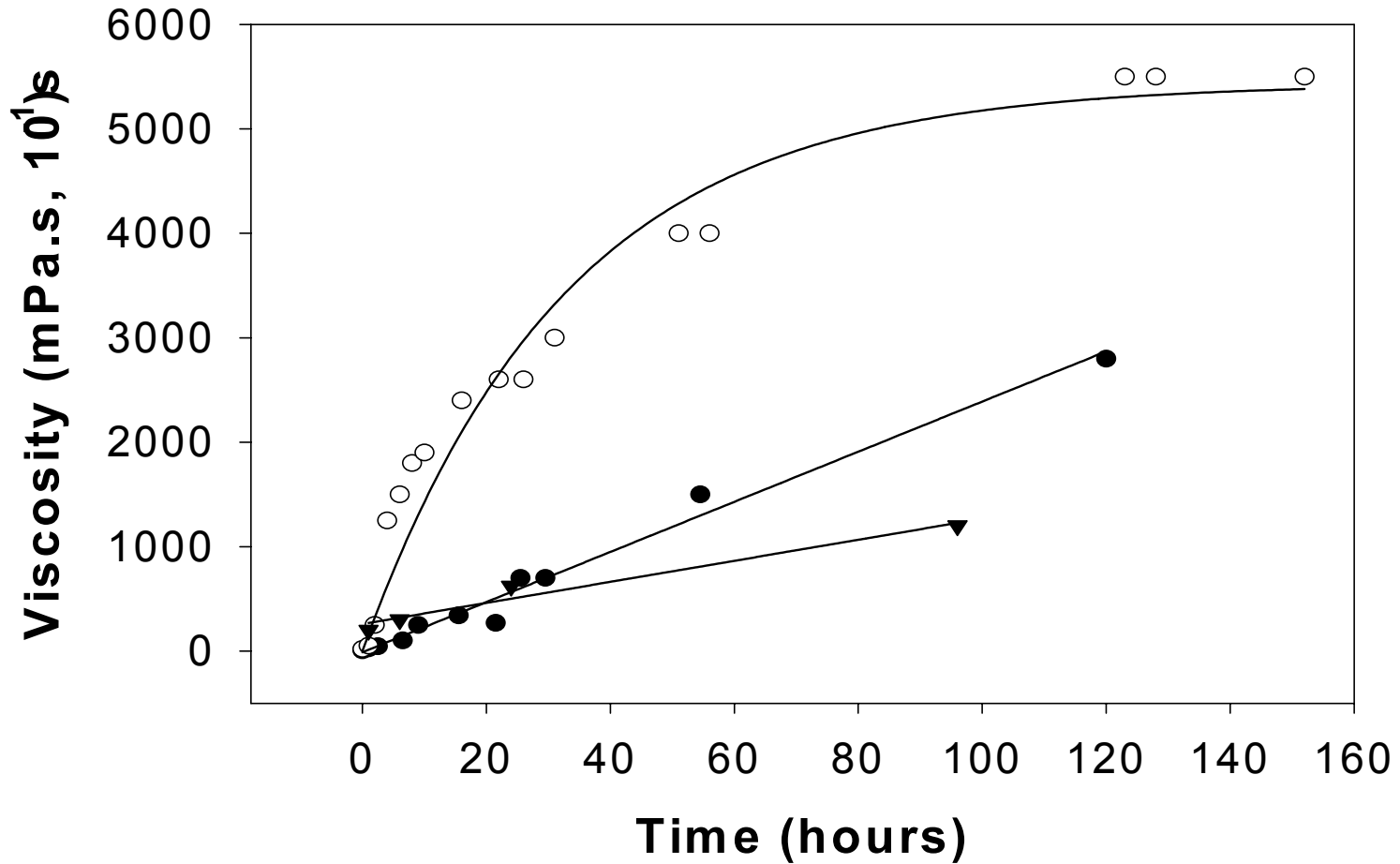
(Température - accroissement initial)



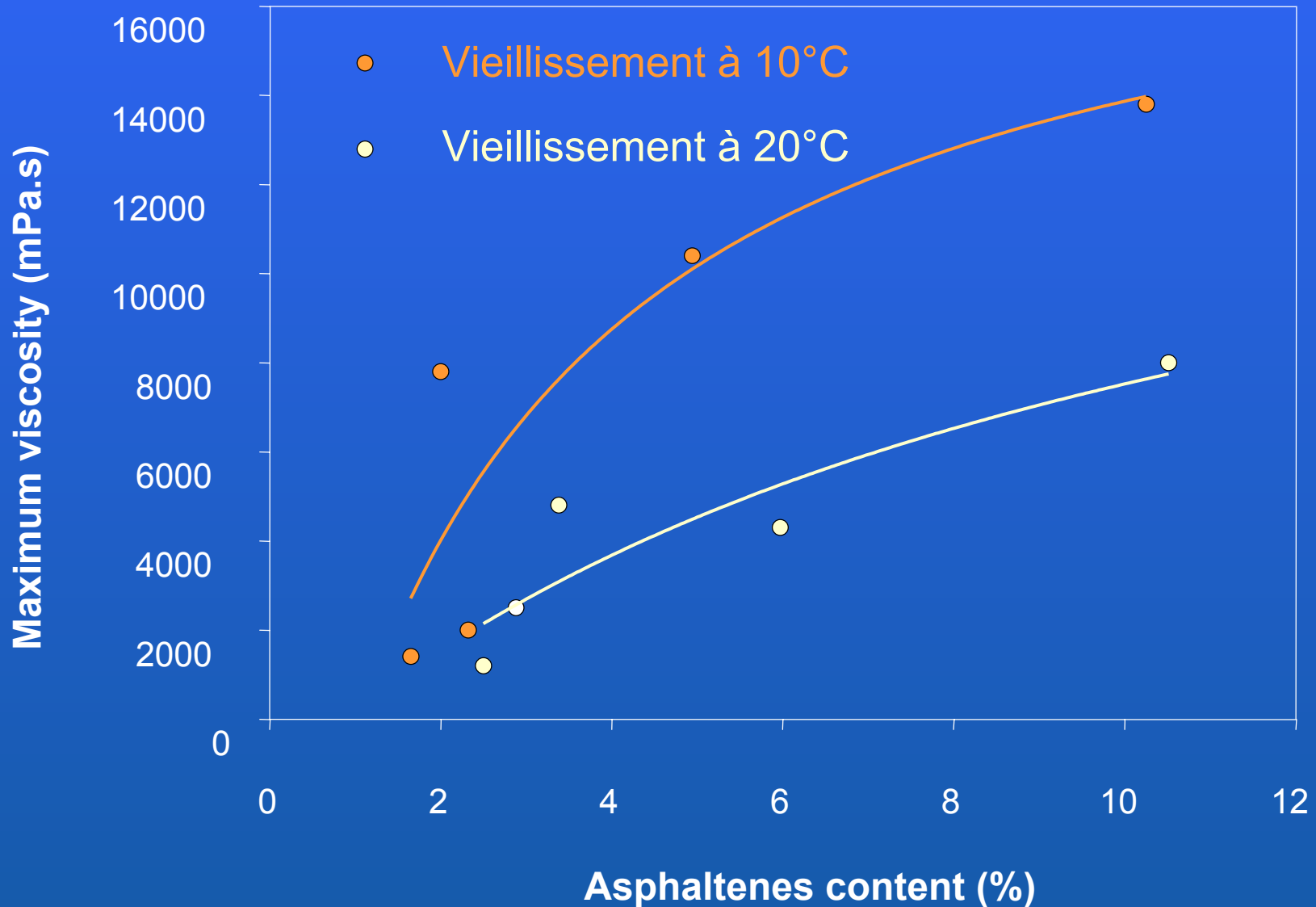
Évaporation initiale



Émulsification initiale



Pétroles Asphalténiques



Calibration en mer

- **Vieillissement : 3 jours en rade abri**
- **Six replicats / 20 litres par cellule**
- **Vent dans les cellules \approx 5 noeuds**




**Cinétiques d'évaporation
d'émulsification**

Échelle pilote : cellules flottantes



Conclusion

- Résultats en accord avec les vieillissements en *Polludrome*
- Calibration des cinétiques (Evaporation, Emulsification)
-  Processus plus rapides en canal : $k \approx 5$
- Viscosité : évolutions similaires

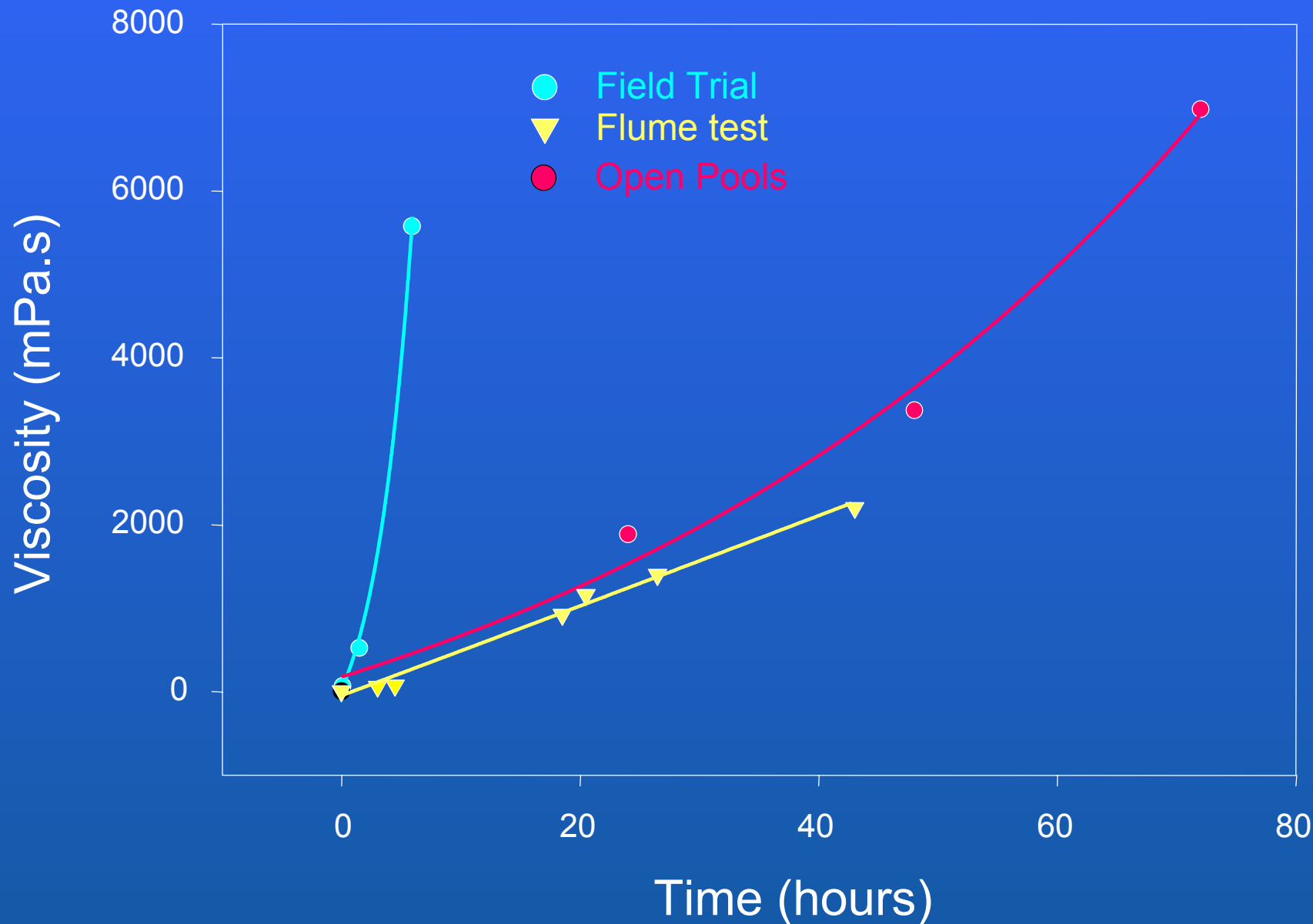
Essai en mer : Rapsodi (2000)

Slick #2

Slick #1



Comparison Field / Open Pools / Flume



Données *Polludrome* : extrapolations à d'autres conditions

| | 5 nœuds | 10 nœuds | 20 nœuds |
|-------------------------|---------|----------|----------|
| Viscosité | 1 | / 5 | / 10 |
| Taux d'évaporation | x 5 | 1 | / 2 |
| Teneur en eau | x 5 | 1 | / 2 |
| Stabilité de l'émulsion | 1 | / 5 | / 10 |
| Densité | x 5 | 1 | / 2 |
| Point d'éclair | x 5 | 1 | / 2 |
| Adhérence | 1 | / 5 | / 10 |

X : phénomènes plus rapides en *Polludrome*

/ : phénomènes plus lents en *Polludrome*

Perspectives

Hydrocarbures asphalténiques

- cas limites (asphaltènes $\approx 2\%$)
- différence de viscosité maximale (sous-estimé en Polludrome)
- corrélation dispersibilité IFP / opérations réelles

Hydrocarbures paraffiniques

- meilleure caractérisation des pétroles (wax content)
- dispersion naturelle des paraffiniques légers ?

(dispersion en Polludrome et pas en cellules flottantes)

Liens avec la modélisation

Modélisation des évolutions

Viscosité

$$v_f = v_0 \cdot \underbrace{\exp\left(\frac{C_3 \cdot Y}{1 - C_4 \cdot Y}\right)}_{\text{Emulsification}} \cdot \underbrace{\exp\left[C_5 \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right]}_{\text{Temperature}} \cdot \underbrace{\exp(C_6 \cdot F)}_{\text{Evaporation}}$$

Densité

$$\rho = \underbrace{Y \cdot \rho_w + (1 - Y) \cdot \rho_0}_{\text{Emulsification}} \cdot \underbrace{(1 - C_T (T - T_0))}_{\text{Temperature}} \cdot \underbrace{(1 + C_F \cdot F)}_{\text{Evaporation}}$$