

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université d'El OUED

Faculté Des Sciences et technologie

Département Génie Des Procédés

MEMOIRE

Présenté par

Mlle : BELAID Amina

Pour l'obtention du Diplôme de Master en Génie chimique

THEME

***Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique l'épaisseur d'un
film de sulfate de métaux au niveau des installations industriels et des
puits pétroliers de la région Ourhoud***

Soutenue le 30 /06/2013

Devant le jury composé de :

*Mr. Rebiai A.
Mr. Lanez T.
Mr. Chabiaa N.
Mr. Ourari A.*

*M.A. (A)
Prof. Univ. Eloued
M.A. (B)
Prof. Univ. Setif I*

*Président
Rapporteur
Co-rapporteur
Examineur*

Remerciements

Je remercie Dieu tout puissant de m'avoir donné le privilège et la chance d'étudier et de suivre le chemin de la science.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de valorisation et technologies des ressources sahariennes (VTRS) Université d'El-oued.

Tout d'abord un grand merci à Mr. Touhami LANEZ, enseignant professeur dans l'université d'EL OUED et directeur du Laboratoire. Pour m'avoir donné la chance d'effectuer ce mémoire. Merci pour l'encadrement, votre présence et votre disponibilité permanente, pour vos conseils et votre soutien, et pour m'avoir fourni les moyens matériels nécessaires à l'expérimentation, ayant permis la réalisation sans difficulté du présent travail. On' à l'honneur de m'exprimer mes très profondes reconnaissances et sentiments les plus sincères.

Mes sincères remerciements à mon Co-promoteur Mr. Nacer CHAABSA (mètre assistant à l'université d'EL OUED qui n'a réservé aucun effort pour que ce travail Voie le jour. mes sincères reconnaissances et respectueuses gratitudes.

Mes vifs remerciements s'adressent à Mr. Abdelkrim Rebiai, pour m'avoir honoré en présidant le jury de ce mémoire de Master.

Ma gratitude et profonde considération s'adressent à Mr Ali. Ouari, Professeur à université de Sétif I .pour l'honneur qu'ils me font en acceptant d'examiner ce travail.

Je tenais également à remercier Mr Ali Tliba, responsable de laboratoire VTRS, qui a toujours répondu présent pour intervenir dans mon travail et Mr. Abdelkrim Rebiai pour leur aides.

Mes remerciements s'adressent aussi à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à la concrétisation de ce travail. Cette mémoire doit beaucoup aux nombreuses personnes qui m'ont encouragé, soutenu et conforté au long de cette durée. Qu'elles trouvent dans ce travail l'expression de mes plus sincères remerciements.

Sommaire

Liste des symboles	I
Liste des figures	II
Liste des tableaux	IV
Introduction	1
Chapitre I. Etude bibliographique	
I.1 L'injection d'eau	2
I.1.1 Généralité sur la récupération de pétrole	2
I.1.1.1 Récupération primaire	2
I.1.1.2 Récupération secondaire	2
I.1.1.3 Récupération tertiaire	2
I.1.2 Opération d'injection d'eau	3
I.1.3 Sources d'eau d'injection	4
I.1.4 Traitements d'eau d'injection	5
I.1.5 Conséquences liées à l'injection d'eau	6
I.2 La formation des dépôts	6
I.2.1 Définition d'un dépôt	6
I.2.2 Origine des dépôts	6
I.2.3 Solubilité	7
I.2.4 Influence de solubilité	7
I.2.5 Mécanisme de précipitation	8
I.2.6 Principaux types des dépôts	9
I.2.6.1 Chlorure de sodium	10
I.2.6.2 Carbonate de calcium	10
I.2.6.3 Dépôts de sulfates	11
I.2.7 Conséquences de la formation des dépôts	14
I.2.8 Inhibiteurs d'entartrage	15
I.3 Méthode d'analyse électrochimique :	15
I.3.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique	16
I.3.2 Principe du phénomène	16
I.3.2.1 Phénomènes d'interface	17
I.3.3 Principe de mesure	17
I.3.4 Relation entre mécanisme électrochimique et modèle électrique	20
I.3.4.1 Réaction faradique (transfert de charge pur)	21
I.3.4.2 Diffusion	22
I.3.4.3 Adsorption à l'électrode	22
I.3.5 Applications de la SIE	23
I.3.6 Avantages et Inconvénients de la SIE	23
Chapitre II. Produits ; Dispositif et Conditions	
II.1 Préparation des solutions	24
II.1.1 Solution mère	24
II.1.2 Inhibiteur anti dépôts	25
II.2 Montage électrochimique	26
II.2.1 Cellule électrochimique	28
II.2.2 Electrode de travail	28

II.2.3 Electrode de référence	29
II.2.4 Electrode auxiliaire	30
II.2.5 Appareil électrochimique	30
II.3 Loupe scientifique	31
II.4 Conditions expérimentales	31
II.4.1 Circuit ouvert	31
II.4.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique SIE	32
Chapitre III. Résultats et discussion	
III.1 Réalisation des testes et interprétation	33
III.1.1 Interprétation des tracés	33
III.1.2 Mesure d'épaisseur	37
III. 2 Effet de concentration	38
III .3 Etude d'inhibition par INIPOL AD32	39
III.3.1 Efficacité d'inhibiteur	39
III.3.2 Mécanisme d'inhibition	41
Conclusion générale	42
Références	
bibliographique	43

Introduction générale

Le pétrole contient de gaz et de l'eau qui doit être éliminés au cours de traitement de pétrole.

Au long d'exploitation des puits, la proportion d'eau par rapport au pétrole augmente et l'eau produite devient alors une donnée importante dans la production de gaz et pétrole.

Il peut être déversée dans des cavités souterraines à faible profondeur ou injectée dans des gisements plus anciens et épuisés, par une technique dite l'injection d'eau, la pression dans le puits et le débit de brut seront maintenus en remplacement du pétrole extrait.

Cette utilisation se trouve systématiquement compromise pour deux inconvénients majeurs :

La corrosion qui dégrade le matériau et réduit sa durée de vie et le dépôt des sels insolubles qui réduisent la section de passage et par conséquence la réduction du débit d'eau, il pose un problème très important qui issu de l'incompatibilité de deux eaux des nappes albien et combrien, par réaction entre deux espèces contenus dans ces eaux (les anions des sulfates et les cations des métaux) qui donnent des matériaux insolubles (CaSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4).

La solution couramment utilisée pour éviter ce problème est l'injection des inhibiteurs anti dépôts au cours de traitement d'eau prêt d'injecter.

Dans ce travail on estime l'épaisseur de ce dépôt par la spectroscopie d'impédance électrochimique, qui est une technique s'intéresse à l'interface métal/solution.

Le travail que nous présentons dans ce mémoire est structuré en trois chapitres et une conclusion générale.

- Le premier est consacré à une étude bibliographique.
- Le second chapitre traite les matériaux utilisés, le dispositif expérimental et les conditions de travail.
- Les résultats expérimentaux et les discussions sont regroupés dans le 3^{ème} chapitre.
- La conclusion générale sur l'ensemble de ce travail, viendra clore notre étude.

Liste des Symboles

<i>symbole</i>	<i>signification</i>	<i>unité</i>
A	Surface d'interface	cm^2
b	Coefficient d'adsorption	-
C_{inh}	Concentration d'inhibiteur	ppm
C_{dc}	Capacité de double couche	$\mu\text{F}/\text{cm}^2$
d	diamètre	cm
E_0	Potentiel de métal	mV
E	Amplitude maximale de perturbation	mV
e	Epaisseur	cm
f	Fréquence	Hertz
K_s	Produit de solubilité	-
M	Masse molaire	Kg/mol
R_s	Résistance de solution	Ω/cm^{-2}
R_t	Résistance de transfert	Ω/cm^{-2}
T	Température	$^{\circ}\text{C}$
Z_{im}	Impédance de partie imaginaire	Ω/cm^2
Z_{Re}	Impédance de partie réel	Ω/cm^2
Z_w	Impédance de Warburg	Ω/cm^2
I	Réponse électrique	A
ε	Prémitivité de mélange	$\mu\text{F}/\text{cm}$
ω	Pulsation	Rad/s
σ	Coefficient de Warburg	-
θ	recouvrement	%
ϕ	déphasage	Rad

Liste Des Fiugres

Figure I.1	Schéma simplifié d'injection des fluides dans un gisement de pétrole.	2
Figure I.2	Echantillon d'un dépôt.	8
Figure I.3	Une forme très inhabituelle de tartre de carbonate de calcium- petites pastilles-3 mm de diamètre de carbonate formé au tour d'un grain de sable, trouvé en Est de Texas.	10
Figure I.4	Dépôt de sulfate de calcium qui bloquait la surface d'une canalisation au point de connexion.	11
Figure I.5	Lente croissance d'un dépôt de sulfate de calcium d'une coupe de réservoir d'eau : a) Echantillon d'un réservoir de Pays bas ; b) Echantillon d'un réservoir de région Ourhoud.	11
Figure I.6	Dépôt de sulfate de baryum pur.	13
Figure I.7	Présentation graphique de spectroscopie d'impédance électrochimique.	15
Figure I.8	Schéma d'une Double couche à l'interface métal/solution à l'échelle microscopique.	15
Figure I.9	processus de l'interface métal/solution.	16
Figure I.10	(a) : Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique ; (b) : Schéma d'équation de transfert.	17
Figure I.11	Différentes représentations de spectroscopie d'impédance électrochimique.	19
Figure I.12	(a) : Représentation simplifié d'une interface électrochimique de transfert de charge; (b) : Diagramme d'impédance correspondant.	20
Figure I.13	Représentation simplifiée d'une interface électrochimique d'une réaction de diffusion ;diagramme d'impédance correspondant.	21
Figure I.14	Influence des effets de l'adsorption sur le diagramme	22

	d'impédance.	
Figure II.1	Chlorure de calcium anhydre poudre.	23
Figure II.2	Sulfate de sodium anhydre à l'état cristallin.	24
Figure II.3	INIPOL AD32 inhibiteur anti dépôt.	25
Figure II.4	Montage potentiostatique d'un système électrochimique.	26
Figure II.5	dispositif de système électrochimique.	27
Figure II.6	(a) Dimensionnement d'électrode d'acier XC70 ; (b) photo de l'électrode avant le dispositif d'expérience.	28
Figure II.7	électrode de référence au calomel saturé.	29
Figure II.8	électrode auxiliaire au platine.	29
Figure II.9	loupe scientifique de laboratoire d'institut de biologie.	30
Figure II.10	Tableau des conditions de méthode circuit ouverte.	30
Figure II.11	Tableau des conditions de méthode EIS	31
Figure III.1	Diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique .	32
Figure III.2	Circuit équivalent de diffusion.	33
Figure III.3	Circuit équivalent de transfert de charge.	33
Figure III.4	photo d'électrode en absence d'inhibiteur sous la loupe.	33
Figure III.5	Diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique en présence d'inhibiteur INIPOL AD32	34
Figure III.6	photo d'électrode en présence d'inhibiteur sous la loupe.	35
Figure III.7	variation d'épaisseur (e) en fonction de concentration	37
Figure III.8	variation d'épaisseur en fonction de concentration d'inhibiteur.	38
Figure III.9	variation de taux d'inhibition en fonction d'épaisseur.	39
Figure III.10	Variation de $(C_{inh}/le \text{ recouvrement } \Theta)$ en fonction de la concentration d'inhibiteur.	41

Liste des tableaux

Tableau I.1	Analyse moyennes des eaux des différentes nappes de HASSI-MESSAOUD.	3
Tableau I.2	Origine des dépôts	5
Tableau I.3	Variation solubilité en fonction de pression	7
Tableau I.4	solubilité du CaSO_4 dans l'eau distillée en fonction de la température	11
Tableau I.5	solubilité du SrSO_4 dans l'eau distillée en fonction de la Température.	12
Tableau I.6	solubilité du BaSO_4 dans l'eau distillée en fonction de la température	13
Tableau II.1	propriétés physiquo-chimiques de chlorure de calcium.	23
Tableau II.2	propriétés physiquo-chimiques de sulfate de calcium.	24
Tableau II.3	propriétés physiquo-chimique d'INIPOL AD32	25
Tableau II.4	Composition d'acier carbonique XC70.	28
Tableau III.1	Variation d'épaisseur en fonction de concentration.	37
Tableau III.2	Variation d'épaisseur formé et taux d'inhibition en fonction de concentration d'inhibiteur INIPOL AD32.	38
Tableau III.3	Variation de (concentration (inh)/le recouvrement Θ) en fonction de concentration d'inhibiteur.	40

Etude bibliographique

I.1 L'injection d'eau:

Les réserves récupérables de pétrole dit «conventionnel» sont estimées à environ 1000 milliards de barils. Ce chiffre est à comparer aux quelques 4500 à 5000 milliards de barils restant dans les gisements qui ont été découverts. Il signifie que les trois quarts des ressources encore disponibles ne seront probablement pas ramenées à la surface. Elles resteront enfouies dans le sous-sol, si l'on n'arrive pas à modifier les conditions actuelles de la production.

Pour améliorer le taux de récupération en passant par divers procédés tels que l'injection d'eau, de gaz ou de polymères afin de maximiser l'extraction du brut. [1]

I.1.1 généralité sur la récupération de pétrole :

Les experts classent les techniques de récupération en trois catégories : primaire, secondaire et tertiaire.

I.1.1.1 Récupération primaire :

Un gisement pétrolier est en équilibre à la pression de fond, qui peut atteindre plusieurs centaines de bars ; au début de la vie du puits, le pétrole parvient spontanément à la surface, propulsé par plusieurs facteurs qui peuvent éventuellement se cumuler, mais qui faiblissent rapidement ; cette période est appelée « récupération primaire », et ne permet d'obtenir, selon les cas, que 5 à 40 % du pétrole en place. Un puits en cours de récupération primaire ne nécessite pas aucune équipement de surface. [1]

I.1.1.2 Récupération secondaire :

A mesure que le pétrole et le gaz sont produits, la pression baisse à l'intérieur du réservoir. Afin de stabiliser cette pression au-dessus du "point de bulle" et d'augmenter la quantité d'huile récupérée, on va injecter des fluides dans le gisement, en premier lieu de l'eau ou du gaz. Ce sont ces opérations que les techniciens appellent la récupération secondaire. L'eau sera injectée à la base du gisement, ou bien en périphérie afin d'opérer une sorte de balayage qui poussera l'huile vers les puits de production tout en maintenant la pression dans le réservoir. Ces procédés de récupération secondaire ont largement fait leurs preuves puisqu'ils interviennent pour les deux tiers des quantités de brut produites dans le monde. En effet dans certains

gisements, notamment au Moyen-Orient, des taux de récupération de 60% par injection d'eau sont observés. [1]

I .1.1.3 Récupération tertiaire:

La « récupération tertiaire » désigne un ensemble de techniques visant notamment à diminuer la viscosité du fluide de formation, ou à améliorer la diffusion à l'intérieur du gisement. La mise en œuvre de l'une ou l'autre méthode dépend des caractéristiques du gisement, mais également des ressources disponibles localement. On peut citer :

- injection de CO₂
- injection de vapeur
- injection de surfactants
- injection de gaz non-miscibles

Ces procédés n'interviennent que dans la production d'environ 2 millions de barils par jour actuellement, soit à peine 2 % de la production mondiale. [1]

I.1.2 L'opération d'injection d'eau :

L'injection d'eau, qui est la procédé la plus ancienne de récupération secondaire, reste la plus employée (80% de l'huile produite aux Etats -Unis en 1970 a été par injection d'eau). Cette méthode permet d'augmenter la récupération d'huile par une amélioration du coefficient de balayage ou de déplacement.

Mais, en dehors de cet objectif de récupération secondaire, l'injection d'eau peut être employée pour :

- Maintenir la pression du gisement si l'expansion de l'aquifère ne fournit pas suffisamment d'énergie. Il ne s'agit pas de récupération secondaire à proprement parler mais de maintien de pression.
- Eliminer éventuellement l'eau salée contenue dans la production si sa décharge en surface.

L'injection d'eau peut être soit répartie soit localisée dans un aquifère sous -jacent ou de bordure. [2]

La figure I-1 explique cette opération à simple manière,

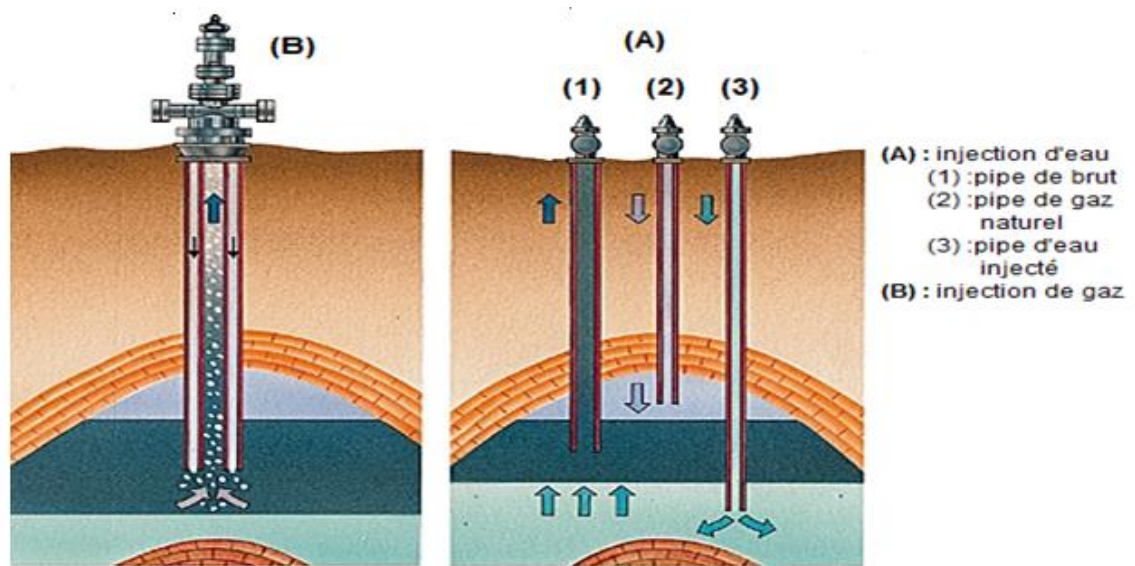


Figure I.1 : Schéma simplifié d'injection des fluides dans un gisement de pétrole. [3]

I.1.3 Sources d'eau d'injection :

- **eau de mère** : saturé d'oxygène, contient des bactéries sulfato-réductrices et des bactéries aérobies, présente une grande concentration des sulfates ; si l'eau de formation contient suffisamment de baryum ou calcium, le sulfate de baryum et/ou le sulfate de calcium se déposent dans les puits de production. [3]
- **eau des rivières et estuaires, eau des aquifère (eau de surface)** : sont saturées d'oxygène, Des bactéries, Des formations des dépôts en font du puits, contiennent des solides en suspension qui doivent être enlevés, elles peuvent être la cause du gonflement des argiles. [3]
- **eaux des nappes sous terraines** : parmi eux, les eaux fréquemment utilisés pour l'injection sont les eaux de nappes albien et cambrien, ses compositions sont indiquées dans le tableau I-1 ci-dessous :

	Turonien mg /l	Albien mg /l	Lias mg /l	Trias mg /l	Cambrien mg /l
$(\text{HCO}_3)^-$	460	170	1370	1710	0
Cl^-	119000	420	252000	205000	210000
$(\text{SO}_4)^{--}$	1900	600	0	230	0
Ca^{++}	3100	210	116000	33000	36000
Mg^{++}	2500	70	10000	8370	6500
Ba^{++}	0	0	0	0	800
Na^+	69840	250	63300	70000	80000

K⁺	1500	40	9240	5190	6000
Fer	0	0	0	0	3200
H₂S	97	0	0	0	0
CO₂	275	-	-	-	-
O₂	0	0	0	0	0
pH	6,1	7,1	6	6,5	3,6
Profondeur(m)	700-900	1050-1350	2400-2700	3000-3300	3300-3400

Tableau I.1 : Analyse moyennes des eaux des différentes nappes de HASSI-MESSAOUD. [4]

L'eau de production (cambrien) est donc corrosive, instable, huileuse (émulsions, huile dissoute), elle contient des particules en suspension de taille submicronique à millimétrique ; elle est également biologiquement active, toxique (métaux lourds, radioactivité, produits chimiques) et leur salinité peut atteindre la saturation.

Donc, il s'agit faire un traitement d'eau après l'injection pour éviter les problèmes résultent de cette procédé [3]

I.1.4 traitements d'eau d'injection:

Quelle que soit son origine, l'eau destinée à l'injection est d'abord traitée, puis conditionnée pour satisfaire à la qualité requise pour l'injection. Celle-ci dépend de la nature du réservoir, des fluides en place et des conditions d'exploitation. Dans la plupart des cas, des traitements de filtration, de stérilisation et d'élimination de l'oxygène ainsi que des conditionnements par des additifs (anticorrosion, antibactériens, anti dépôts, etc.) sont nécessaires. Dans certains cas, et notamment pour remédier à une trop forte incompatibilité entre les eaux de surface ou souterraines et de formation (cambriens), des traitements spécifiques comme la désulfatation, peuvent être nécessaires. L'objectif est de disposer d'une eau de qualité suffisante pour répondre au besoin premier d'amélioration de la récupération du pétrole tout en préservant la qualité des puits, du réservoir et des équipements. [3]

L'eau traitée sortant de la station d'injection doit être soumis aux normes suivantes :

- La teneur en hydrocarbure < 20 mg/l ;
- La teneur en matières en suspension (MES) < 30 mg/l;
- L'oxygène dissous < 50 ppm;
- l'absence des bactéries sulfato-réductrices ;

Pour considérer cette eau comme un agent de balayage il ne doit pas :

- corroder les installations au point d'affecter leur durée de vie.
- provoquer le colmatage du gisement.

- Provoquer le gonflement des argiles de la formation, car l'introduction d'une eau étrangère dans un réservoir argileux peut entraîner le gonflement des argiles ; par échange d'ions entre l'eau et l'argile, cet effet est sensible au pH du milieu.
- Il doit être, plus doux que l'eau du gisement. [5]

I.1.5 conséquences liées à l'injection d'eau :

- La corrosion dégrade le matériau et réduit sa durée de vie.
- Le dépôt, suivant les appellations, il a pour inconvénients :
 - Constitution d'une pellicule ou d'une croûte isolante qui freine les échangeurs thermiques.
 - Réduction de la section de passage, donc réduction du débit d'eau (augmentation de sa température) ou bien augmentation des pertes de charge.
 - Possibilité de corrosion sous le tartre.
 - Colmatage de la roche constituant le réservoir pétrolier et restrictions des écoulements des fluides au sein de ce milieu.
 - Bactéries sulfato-réductrices.

I.2 la formation des dépôts :

I.2.1 Définition d'un dépôt :

L'entartrage est un phénomène de précipitation ou d'adhésion simple de sulfate sur les parois qui peuvent être en contact avec l'eau contient des sels en solution (ions).

Toutes les fois que la concentration d'un sel est supérieure à sa limite de solubilité, il se dépose sous la forme de tartre (dépôt), les sels produisant du tartre que l'on trouve le plus souvent dans les eaux de l'injection sont les sulfates (de calcium, de baryum et de strontium), les carbonates et les chlorures. [6]

Les substances en suspension ou en solution, véhiculées par les eaux sont susceptibles de former des dépôts au contact des parois.

Les dépôts peuvent être :

- ✓ Des sels denses de calcium et de magnésium (carbonate, chlorure ...)
- ✓ Des composés du fer et d'aluminium.
- ✓ De boue.
- ✓ Des huiles ou d'autres contaminants à base d'hydrocarbures provenant du procédé. [7]

I.2.2 l'origine des dépôts :

Les dépôts sont d'origine naturelle et artificielle, sont rassemblés dans le tableau I.2 suivant :

	<i>Provenant de l'eau</i>	<i>Provenant de l'air</i>	<i>Provenant du système</i>
Dépôts d'origine naturelle	- Vase - Boue - Matière organique naturelle - Minéraux dessous - Organismes micro et macro_ biologiques	- Gaz - Poussière et poussière de sol - Matières organiques (végétation) - Organismes micro_ biologique	
Dépôts d'origine artificielle	- Particules entraînées après passage de l'eau dans le clarificateur - Polluants - Phosphates - Détergent	- Gaz organique - Hydrogène sulfuré - Anhydride sulfureux (SO₂) - Gaz carbonique (CO₂) - Ammoniac (NH₃)	- Produits de corrosion - Inhibiteurs de corrosion et leurs réactifs - Produits d'érosion - Autres produits de traitement chimiques

Tableau I.2 : l'origine des dépôts. [7]

I.2.3 La solubilité :

La solubilité des produits d'interaction des anions et cations est extrêmement importante dans un processus menant à l'entartrage. Les carbonates de calcium. Les sulfates de calcium, les sulfures ou sulfates de fer, les oxydes de silicium, les sulfates de baryum et carbonates de baryum ont une solubilité très basse dans les systèmes aqueux. De plus, bien que les cations de baryum ne soient pas aussi abondants que ceux du calcium et du fer les sont, la solubilité extrêmement basse de leurs sels de sulfates et de carbonates assurent souvent leur déposition.

Les formes de dépôts trouvés au niveau des puits proviennent surtout des combinaisons des cations et des anions qui produisent des sels de faible produit de solubilité et sont géologiquement abondants.

La solubilité d'un sel est régie par la loi d'action de masses (GULDBERG-WAAGE):

Pour le sel AnBm, on a :



$[A^{m+}]^n \cdot [B^{n-}]^m = \text{constante}$ (pour des conditions thermodynamiques données).

On appelle cette constante à l'état d'équilibre : **produit de solubilité**, noté **Ks**.

Tant que $[A^{m+}]^n \cdot [B^{n-}]^m$ reste inférieur à Ks, le sel reste en solution.

Par contre, si par addition de AB ou de tout autre sel contenant l'ion A^+ ou l'ion B^- , ou par l'évaporation, le produit $[A^{m+}]^n \cdot [B^{n-}]^m$ devient supérieur à Ks, le sel AB précipitera.

Exemple : cas de $CaSO_4$.

Le produit de solubilité Ks de $CaSO_4$, à 10° C est :

$$Ks = [Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 1,95 \cdot 10^{-4} \dots\dots(1)$$

Prenons par exemple une solution contenant **0.4g/l** de Ca^{2+} . La concentration ionique en Ca^{2+} serait égale à : $0,4/40 = 10^{-2} \text{ mol/l}$ ($M_{Ca^{2+}} = 40 \text{ g/mole}$).

La concentration ionique en SO_4^{2-} correspondant à la solubilité maximale, sera donc, d'après (1) :

$$[SO_4^{2-}] = Ks / [Ca^{2+}] = 1,95 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

$$\text{Soit en g/l} = 96 \cdot 1,95 \cdot 10^{-2} = 1.87 \text{ g/l} \quad (M_{SO_4^{2-}} = 96 \text{ g/mole})$$

Si donc, dans une solution contenant **0.4 g /l** de Ca^{2+} , on ajoute, sous quelque forme que ce soit, plus de **1.87g/l** de SO_4^{2-} il y aura précipitation de **CaSO₄**.

Inversement, si à une solution contenant **1.87 g/l** de SO_4^{2-} , on ajoute plus de **0.4 g/l** de Ca^{2+} , sous quelque forme que ce soit, il y aura également précipitation de **CaSO₄**. [8]

I.2.4 L'influence de solubilité:

Tout variation des conditions thermodynamique de la solution fera aussi varier la solubilité et pourra donc provoquer des précipitations ou des solubilisations. [8]

a. influence de la température :

Elle a une action très notable sur la solubilité. Dans le cas général, une augmentation de température provoque une plus grande dissolution, dans les proportions qui peuvent être considérables.

Quelques exceptions : les sels courants CO_3Ca , $(CO_3)_2MgCa$ et SO_4Ca sont moins soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide (ce dernier passe par un maximum pour 30°C). [8]

b. influence de la pression :

La solubilité des sels varie peu avec la pression.

Exemples :

- Pour NH_4Cl la solubilité croît de 1% quand la pression passe de 1 à 160 Kg/cm².
- Pour $CuSO_4$ la solubilité croît de 3% quand la pression passe de 1 à 60 Kg/cm².

- Pour ClNa à 24°C :

Pression Kg/cm ²	1	250	500	1 000
Solubilité g/l	359,0	362,5	365,5	370

Tableau I.3 : Variation solubilité en fonction de pression.

Les variations de pression provoquent des variations de concentration en gaz dessous, dans certain cas, des déplacements d'équilibre susceptibles de modifier les conditions de précipitation. [8]

c. influence de force d'ion :

La précipitation étant une interaction entre ions, le milieu dans lequel évoluent ces ions exerce une influence sur cette interaction. Il est donc normal que le nombre des ions en solution, ainsi que leur charge électrique, ait une action sur la solubilité et la précipitation d'un sel. On exprime généralement ce facteur par la force ionique. [8]

Les ions sont d'autant plus « masqués » que la force ionique de la solution est importante. il résulte de ceci que la solubilité d'un sel augmentée par addition d'un autre sel pour peu que les deux sels en présence ne comportent pas d'ion commun.[9]

Pour l'entartrage, d'autres facteurs interviennent :

- ✓ La nature et l'état de surface du matériau ;
- ✓ L'adsorption d'autres matières ;
- ✓ L'adhérence des précipités sur la paroi ;
- ✓ Les forces de cisaillement dues au mouvement du fluide ;
- ✓ Les conditions hydrodynamiques. [10]

I.2.5 mécanisme de précipitation :

Lorsque la concentration en ion d'un sel soluble est telle que le produit de solubilité est dépassé, il y a précipitation. Les ions de signe contraire se réunissent pour former des microcristaux (appelés germes ou micelles), lesquels grossissent et s'agglomèrent entre eux pour finalement flocculer ou bien rester à l'état colloïdal. [8]

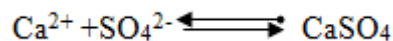


Figure I.2: échantillon d'un dépôt.

La formation de dépôts de matériau concerne à la successivité des deux phases qui sont la germination des particules colloïdales liées au phénomène électrochimique et la mise en dépôt sur la surface qu'en doit à une phénomène électrostatique.

On distingue trois étapes principales :

- **La nucléation** : les cations (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}) et les anions de sulfate (SO_4^{2-}) associent pour former un polymère ionique :



Polymère ionique : Cationique: $[\text{Ca}^{2+}]^n$

Anionique: $[\text{SO}_4^{2-}]^n$

Cette nucléation elle peut être spontanée (primaire) ou provoqué (secondaire).

- **La déshydratation** : ce polymère forme une déshydratation des ions pour capturer autres groupes des (anions- cations) au raison d'être une particule colloïdale électriquement chargée positive (cationique) ou négative(anionique), donc, elle reste en suspension.
- **La croissance** : la taille de ces particules en suspension augmente par capturer d'autre ions de la même nature. [11]

I.2.6 principaux types des dépôts :

Ce phénomène de déposition des sels provient de deux éléments essentiels, l'eau de nappe L'ALBIEN et l'eau de gisement CAMBRIEN.

En effet les eaux de gisement contiennent une quantité importante de baryum (Ba^{2+}), strontium (Sr^{2+}) et calcium (Ca^{2+}) sous forme de chlorure de baryum (BaCl_2), Chlorure de strontium (SrCl_2) et chlorure de calcium (CaCl_2).

Par contre les eaux d'injection, soit contiennent une quantité importante de sulfate sous forme de sulfate de sodium (Na_2SO_4). Tous ces éléments en présence commune

et dans des conditions particulières réagissent entre eux et il en résulte de cette réaction la formation de dépôts.

I.2.6.1 Chlorure de sodium :

Dans les bassins des zones pétrolières, les eaux produites avec le pétrole sont saturées en chlorures, car elles contiennent environ 340 g/l, pour cela, il atteint un état de saturation causé par :

- ✓ La diffusion du gaz provenant du réservoir dans l'eau;
- ✓ La chute de température du brut dans le puits;
- ✓ La concentration des charges électriques des roches;
- ✓ Le changement des conditions thermodynamiques.

C'est le dépôt de sel le moins gênant, car la solubilité du chlorure de sodium est suffisamment importante pour qu'une simple injection d'eau douce empêche ces dépôts de se former. [7]

I.2.6.2 Carbonate de calcium :

La précipitation réussie des carbonates de calcium dépend de l'équilibre calco-carbonique :



Une chute de pression favorise le dégagement de CO₂, déplace l'équilibre dans le sens 1 et entraîne la précipitation du CaCO₃ insoluble.

L'acidification est le moyen le plus pratique, mais il faut se prémunir contre les problèmes de corrosion qu'elle peut entraîner. C'est ainsi que lorsque ces derniers risqueront d'être importants, on aura recours à l'utilisation de produits anti-dépôts. [7]



Figure I.3 : Une forme très inhabituelle de tartre de carbonate de calcium

- petites pastilles-3 mm de diamètre de carbonate formé

au tour d'un grain de sable, trouvé en Est de Texas. [12]

I.2.6.3 Dépôts de sulfates

Les dépôts de sulfates sont dus généralement au mélange des eaux incompatibles, mais ils peuvent également précipiter par concentration comme les autres sels.

Dans les eaux naturelles en générale, les teneurs en Ba^{2+} et Sr^{2+} sont faibles du fait de la forte teneur en sulfate et de faible solubilité de baryum et de strontium, par contre, la teneur en Ca^{2+} étant beaucoup plus élevée, il y aura un risque de précipitation de sulfate de calcium par évaporation ou par concentration de l'eau.

a. Sulfate de calcium(CaSO_4) :

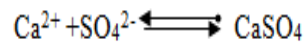
Le sulfate de calcium est un composé chimique courant formé d'un anion sulfate et d'un cation de calcium. Lorsqu'il est anhydre, il prend l'apparence d'un solide cristallin blanc de formule chimique CaSO_4 .

La précipitation du sulfate anhydre CaSO_4 (anhydrite) conduit à la formation d'un dépôt dur, compact, avec grains fins. La solubilité de CaSO_4 dépend principalement de la température, de la pression et d'autres composés dissous.

Les sulfates hydratés de calcium $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (gypse) et $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ (hémihydrate) précipitent sous forme d'un dépôt compact avec des cristaux allongés.

Leurs solubilités dépendent des mêmes paramètres que celle du sulfate anhydre. [10]

La réaction de précipitation est la suivante :



Le tableau I.4 suivant donne les paramètres qui conduisent la formation de dépôt de sulfate de calcium :

Formule et poids moléculaire du sel	T (°C)	Produit de solubilité K_s	Solubilité (mg/litre)	Concent. Moléculaire (mole/litre)	meq/litre
CaSO_4 136.15 g/mol	10	$1.99 \cdot 10^{-4}$	2000	$1.468 \cdot 10^{-2}$	29.36
	18	$2.19 \cdot 10^{-4}$	2016	$1.480 \cdot 10^{-2}$	29.60
	30	$2.37 \cdot 10^{-4}$	2090	$1.534 \cdot 10^{-2}$	30.68
	60	$2.16 \cdot 10^{-4}$	2047	$1.503 \cdot 10^{-2}$	30.06
	100	$1.41 \cdot 10^{-4}$	1619	$1.189 \cdot 10^{-2}$	23.78
	185	$0.94 \cdot 10^{-5}$	132	$1.969 \cdot 10^{-3}$	1.94
	225	$2.01 \cdot 10^{-7}$	61	$1.448 \cdot 10^{-3}$	$89.6 \cdot 10^{-2}$
	295	$0.39 \cdot 10^{-7}$	27	$0.198 \cdot 10^{-3}$	$39.6 \cdot 10^{-2}$
	320	$1.75 \cdot 10^{-8}$	18	$1.322 \cdot 10^{-4}$	$26.4 \cdot 10^{-2}$
	400	$0.26 \cdot 10^{-8}$	7	$0.514 \cdot 10^{-4}$	$10.3 \cdot 10^{-2}$

Tableau I.4 : la solubilité du CaSO_4 dans l'eau distillée en fonction de la température. [7]

Ci-dessous quelques photos montrées les graves causé par les dépôts de sulfate de calcium:



Figure I.4 : Dépôt de sulfate de calcium qui bloquait la surface d'une canalisation au point de connexion. [12]

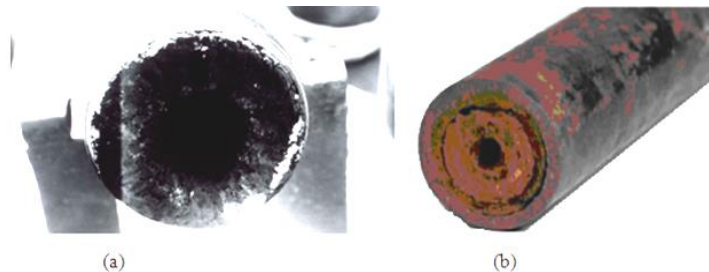


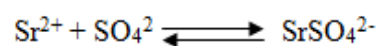
Figure I.5 : lente croissante d'un dépôt de sulfate de calcium d'une coupe de réservoir d'eau

- a) Echantillon d'un réservoir de Pays bas ;
- b) Echantillon d'un réservoir de région Ourhoud. [12]

b. Sulfate de strontium(SrSO_4) :

Il est beaucoup moins soluble que le sulfate de calcium son produit de solubilité est de $2.8.10^{-7}$ mol/l et présente comme lui une diminution de la solubilité en fonction de la température.

La réaction de précipitation est la suivante :



La précipitation de SrSO_4 peut se produire par :

- ✓ Une évaporation de l'eau;
- ✓ Une élévation de température;
- ✓ Un mélange d'eaux incompatibles.

Les cristaux de sulfate de strontium sont d'une part ortho ombique à mailles très voisines, d'autre part ils sont de nature poreuse avec tendance à adsorber les ions

étrangers qui peuvent Co-précipiter. Les dépôts de SrSO_4 sont pratiquement inattaquables, même par les acides. [7]

Le tableau I.5 suivant donne les paramètres qui conduisent la formation de dépôt de sulfate de strontium :

Formule et poids moléculaire du sel	T (°C)	Produit de solubilité K_s	Solubilité (m/litre)	Concentration Moléculaire (mole/litre)	m_{eq}/litre
SrSO₄ 183.69g/mole	2.9	$2.77 \cdot 10^{-7}$	96.7	$5.263 \cdot 10^{-4}$	1.05
	17.4	$3.81 \cdot 10^{-7}$	113.4	$6.172 \cdot 10^{-4}$	1.23
	20	$6.48 \cdot 10^{-7}$	147.9	$8.052 \cdot 10^{-4}$	1.61
	30	$7.59 \cdot 10^{-7}$	160.0	$8.710 \cdot 10^{-4}$	1.74
	40	$7.86 \cdot 10^{-7}$	162.0	$8.868 \cdot 10^{-4}$	1.77
	50	$8.44 \cdot 10^{-7}$	168.8	$9.189 \cdot 10^{-4}$	1.84
	80	$8.48 \cdot 10^{-7}$	172.7	$9.402 \cdot 10^{-4}$	1.88
	95.5	$9.49 \cdot 10^{-7}$	178.9	$9.739 \cdot 10^{-4}$	1.95
	104	$3.03 \cdot 10^{-10}$	3.2	$1.74 \cdot 10^{-5}$	$3.48 \cdot 10^{-2}$
	108	$2.85 \cdot 10^{-10}$	3.1	$1.69 \cdot 10^{-5}$	$3.37 \cdot 10^{-2}$
	259	$2.00 \cdot 10^{-10}$	2.6	$1.42 \cdot 10^{-5}$	$2.83 \cdot 10^{-2}$
	307	$1.43 \cdot 10^{-10}$	2.2	$1.20 \cdot 10^{-5}$	$2.39 \cdot 10^{-2}$
	339	$9.60 \cdot 10^{-11}$	1.8	$9.80 \cdot 10^{-6}$	$1.96 \cdot 10^{-2}$
	348	$7.59 \cdot 10^{-11}$	1.6	$8.71 \cdot 10^{-6}$	$1.74 \cdot 10^{-2}$
	381	$2.40 \cdot 10^{-11}$	0.9	$4.80 \cdot 10^{-6}$	$9.80 \cdot 10^{-3}$
	426	$7.41 \cdot 10^{-11}$	0.5	$2.72 \cdot 10^{-6}$	$5.11 \cdot 10^{-3}$

Tableau I.5 : la solubilité du SrSO_4 dans l'eau distillée en fonction de la Température. [7]

c. Sulfate de baryum(BaSO_4) :

En règle générale les problèmes posés par les dépôts de sulfate de baryum proviennent de l'incompatibilité de deux eaux. Les eaux de gisement peuvent contenir des ions Baryum et être mises en contact avec les eaux, soit de lavage, soit de maintien de pression qui, elles contiennent des ions Sulfates. C'est le dépôt de sel le plus gênant car les limites de solubilité sont très basses et les dépôts durs et compacts, à titre de comparaison, rappelons que la solubilité du sulfate de Baryum dans l'eau douce est près de cent fois inférieure à celle du sulfate de strontium et mille fois inférieure à celle du sulfate de calcium. [8]

Le tableau I.6 suivant donne les paramètres qui conduisent la formation de dépôt de BaSO_4 :

Formule et poids moléculaire du sel	T (°C)	Produit de solubilité Ks	Solubilité (m/litre)	Concent. Moléculaire (mole/litre)	m _{eq} /litre
BaSO₄ 233.4 g/mol	18	0.87 10 ⁻¹⁰	2.17	0.93 10 ⁻⁵	1.86 10 ⁻²
	20	1.06 10 ⁻¹⁰	2.40	1.028 10 ⁻⁵	2.05 10 ⁻²
	25	1.17 10 ⁻¹⁰	2.52	1.08 10 ⁻⁵	2.16 10 ⁻²
	30	1.49 10 ⁻¹⁰	2.85	1.22 10 ⁻⁵	2.44 10 ⁻²
	35	1.56 10 ⁻¹⁰	2.92	1.25 10 ⁻⁵	2.50 10 ⁻²
	50	2.07 10 ⁻¹⁰	3.36	1.44 10 ⁻⁵	2.88 10 ⁻²
	65	2.37 10 ⁻¹⁰	3.59	1.54 10 ⁻⁵	3.08 10 ⁻²
	80	2.62 10 ⁻¹⁰	3.78	1.62 10 ⁻⁵	3.24 10 ⁻²
	95	2.82 10 ⁻¹⁰	3.92	1.68 10 ⁻⁵	3.36 10 ⁻²
	100	2.92 10 ⁻¹⁰	4.13	1.71 10 ⁻⁵	3.42 10 ⁻²

Tableau I.6 : la solubilité du BaSO₄ dans l'eau distillée en fonction de la T. [7]

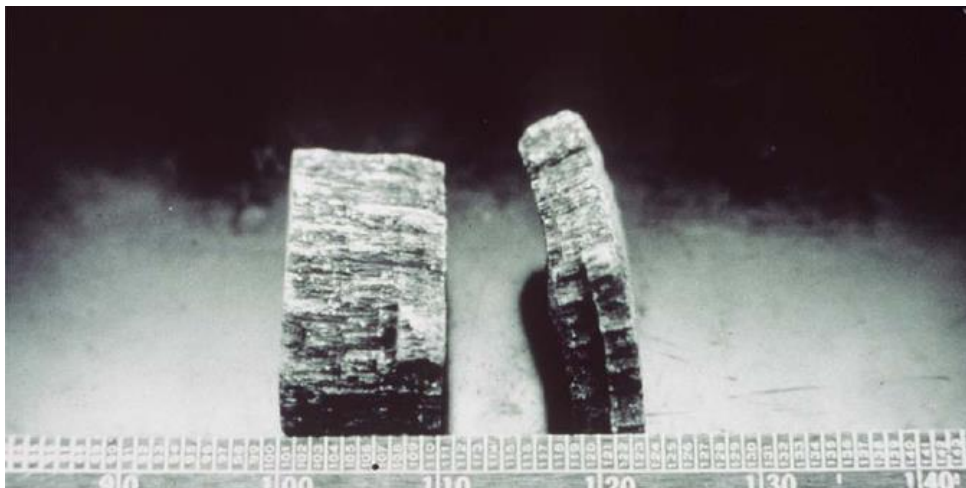


Figure I.6 : dépôt de sulfate de baryum pur. [12]

Cette figure revenue à un dépôt de sulfate de baryum de la base pétrolière de mer du nord au début des années 1990, ce dépôt était de sulfate de baryum pur, Il n'y avait presque aucune réaction à plusieurs jours d'essai avec le meilleur dissolvants de baryum l'EDTA et DPTA.

I.2.7 les conséquences de la formation des dépôts :

Dans la production du champ pétrolier est stimulée par injection d'eau dans les structures de réservoir. Des graves problèmes d'entartrage peuvent survenir par suite du mélange des eaux de gisement (chaudes et très fortement minéralisées) et des eaux injectées.

Les risques des dépôts découlent alors des variations de température consécutives au mélange et de

la réaction de double décomposition entre les ions apportés par les deux types d'eau mélangées. Ces

risques incluent la précipitation des carbonates (CaCO_3 , BaCO_3 ...); des sulfates (CaSO_4 ,

BaSO_4 ...) et de chlorures(NaCl) au niveau des puits de production si l'eau de gisement sursaturée par rapport aux conditions de surfaces.

Les causes de la formation des dépôts peuvent être variées :

- ✓ La concentration excessive en solides;
- ✓ L'incompatibilité de l'inhibiteur;
- ✓ Les écoulements et variations dans la qualité de l'eau d'appoint ; [7]

I.2.8 Les inhibiteurs d'entartrage :

Certains produits possèdent des propriétés anti-dépôt car ils agissent à un ou plusieurs niveaux du phénomène d'entartrage et perturbent le phénomène. Ils permettent ainsi d'obtenir un niveau de sursaturation plus important ce qui autorise, sur le plan pratique, un facteur de concentration plus élevé.

Ils agissent principalement :

- Par effet séquestrant et complexant ;
- En modifiant le cristal pendant la germination ;
- En bloquant la croissance cristalline ;
- Par effet dispersant.

Certains produits agissent pour des concentrations très faibles, inférieure à la quantité stœchiométrique théoriquement nécessaire. Cet effet est encore appelé effet de seuil.

Les principaux produits sont :

- Les polyphosphates ;
- Les phosphonates ;
- Les polymères carboxyliques.

On trouve ainsi sur le marché des polyacrylates, polymétacrylates, polymaléates, polyacrylamides, copolymères, etc..., généralement à bas poids moléculaire (500 à 3000). [14]

I.3 Méthode d'analyse électrochimique :

I.3.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique :

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode qui permet de séparer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface métal /solution [15]. La SIE permet de suivre l'évolution au cours du temps des propriétés électrochimiques d'un échantillon conducteur revêtu ou nu en régime permanent non stationnaire.

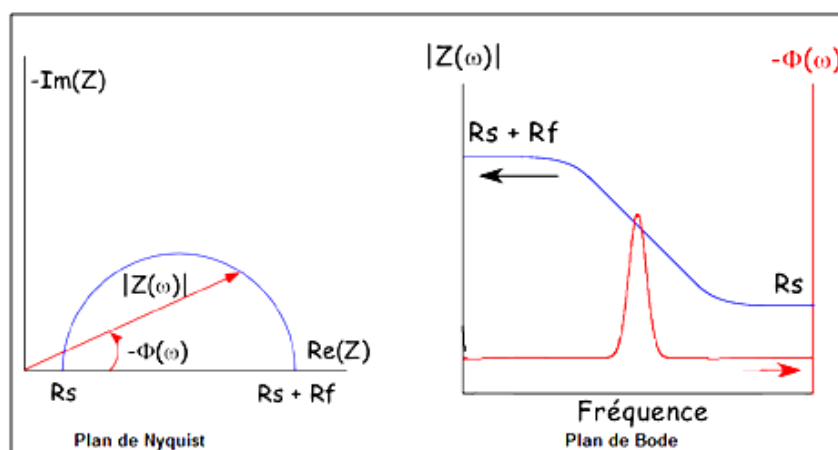


Figure I.7 : présentation graphique de spectroscopie d'impédance électrochimique. [16]

I.3.2 Principe du phénomène :

Lors de la mise en contact d'une électrode et d'un électrolyte, différents phénomènes physiques et physico-chimiques s'amorcent, chacun suivant sa propre cinétique, et conduisent le système vers un équilibre thermodynamique. Ces phénomènes vont dépendre en partie du potentiel de surface de l'électrode et de celui présent au sein de la solution. Du côté de l'électrode, le potentiel est constant en tout point de la surface. Par contre, dans la solution. Ceci a pour conséquence de créer une variation de potentiel et de courant dans l'électrolyte, qui conduit au concept de résistance d'électrolyte, l'électrode de référence et la contre-électrode sont placées relativement loin de la surface de l'électrode de travail. [17]

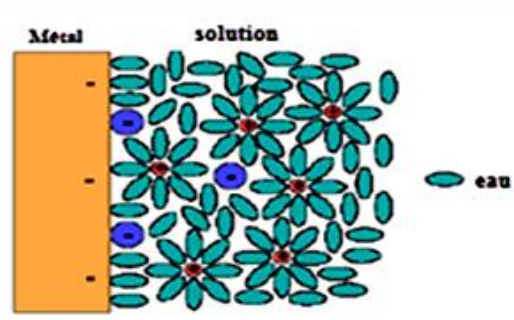


Figure I.8 : schéma d'une double couche à l'interface métal/solution à l'échelle microscopique. [18]

I.3.2.1 Phénomènes de l'interface :

L'interface peut être le siège de différents processus

- ✓ Transfert de charge (processus redox),
- ✓ Transport de matière (par diffusion, migration, convection),
- ✓ Réactions d'électro- sorption ou d'électro- désorption d'intermédiaires réactionnels ou d'espèces en solution,
- ✓ Réactions chimiques superficielles ou en volume. [16]

Elles Sont présentées dans la figure I.9 ci-dessous :

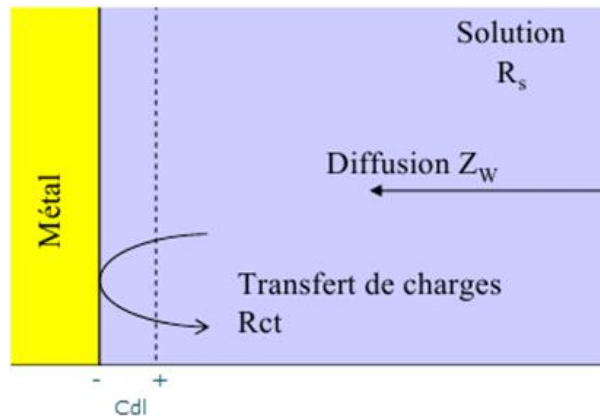


Figure I.9 : Processus de l'interface métal/solution. [16]

I.3.3 Principe de mesure :

Le principe de la méthode est le suivant : un signal électrique alternatif sinusoïdal est superposé à un potentiel électrique ou électrochimique (imposé ou libre) de l'électrode de travail (échantillon métallique revêtu ou non). La réponse du système en courant, si la perturbation est une tension, est alors analysée en fonction du temps et des caractéristiques du signal appliqué (fréquence, amplitude,...) figure I.10 (a) Les

différents types de réponses en fonction de la fréquence permettent de séparer les processus élémentaires. [15, 19, 20]

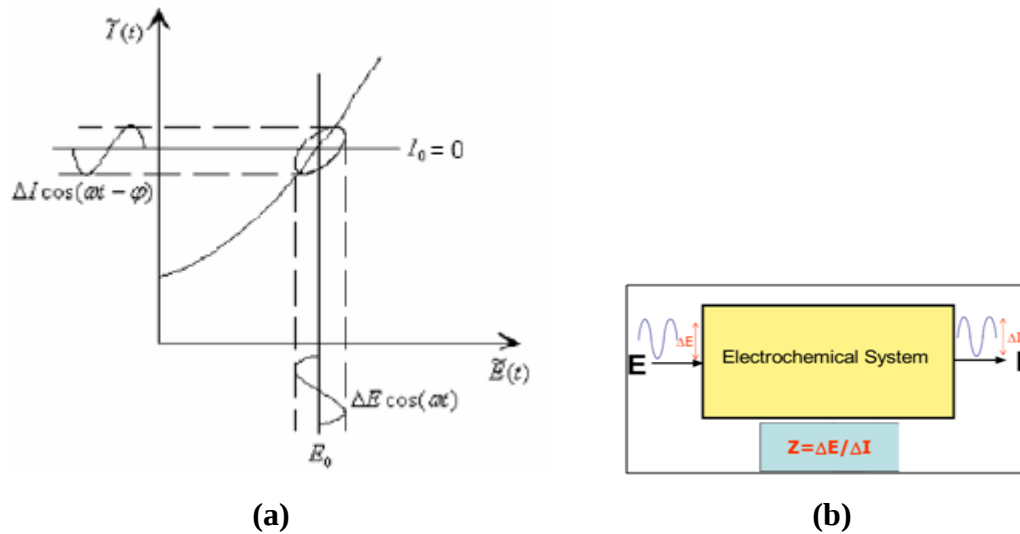


Figure I.10 : (a) : Principe de la EIS ; [21]
(b) : schéma d'équation de transfert. [14]

Lorsque on adopte une méthode de perturbation sinusoïdale d'amplitude fixe avec un balayage en fréquence, la perturbation est exprimée par :

$$E(t) = E_0 + \Delta E(t)$$

Avec : $\Delta E(t) = E \sin(\omega t)$.

(E_0) est le potentiel électrochimique du métal (libre ou imposé).

(E) est l'amplitude maximale de la perturbation sinusoïde.

(ω) la pulsation en [rad.s^{-1}] (avec $\omega = 2\pi f$ où f est la fréquence du signal en Hertz).

Si l'amplitude de la perturbation du potentiel est suffisamment faible, la réponse du système se comporte comme un circuit électrique linéaire, la réponse en courant peut alors s'exprimer sous la forme :

$$I(t) = I_0 + \Delta I(t)$$

Avec : $\Delta I(t) = I \sin(\omega t + \phi)$

(ϕ) est le déphasage entre la perturbation en tension et la réponse du courant.

Ainsi que l'impédance du système :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E e}{\Delta I} j\phi$$

On peut représenter l'impédance du système soit en coordonnées polaires, soit en coordonnées cartésiennes :

En coordonnées polaires :

$$Z(\omega) = |Z|e^{j\phi}$$

En coordonnées cartésiennes :

$$Z(\omega) = ReZ + j ImZ$$

Où :

ReZ est la partie réelle de l'impédance

ImZ est la partie imaginaire de l'impédance

Les relations entre ces quantités sont :

- D'une part:

$$|Z|^2 = (Re Z)^2 + (Im Z)^2 \quad \& \quad \varphi = \arctan \frac{Im Z}{Re Z}$$

- D'autre part :

$$Re Z = |Z| \cos \varphi \quad \& \quad Im Z = |Z| \sin \varphi$$

Deux types de tracé sont utilisés pour décrire ces relations ; ils sont illustrés sur la figure I.11, dans le cas d'une interface électrochimique constituée, d'un métal en cours de déposition, l'impédance est $Z(\omega)$ avec :

$$Z(\omega) = Re + \frac{1}{\frac{1}{Rt} + j Cd \omega}$$

$Z(\omega)$ est tracé sur la figure I.11 (b) selon le formalisme de Nyquist le plan complexe ($-ImZ$, ReZ) avec la partie imaginaire négative portée au-dessus de l'axe réel comme il est habitué de le faire en électrochimie. Chaque point du diagramme correspond à une fréquence donnée du signal d'entrée, aussi ces diagrammes permettent d'extraire les paramètres Re (résistance de l'électrolyte) et Rt (résistance de transfert de charge), et de calculer la valeur de C_{dc} (capacité du double couche). Dans la figure I.11 (c), un tracé dans le plan de Bode permet d'observer les variations de logarithme décimal du module de Z en fonction du logarithme de la fréquence d'une part, le déphasage en fonction du logarithme de la fréquence d'autre part. C'est grâce à ces configurations

précises que l'on peut compter le nombre d'étapes mises en jeu dans le mécanisme. [22]

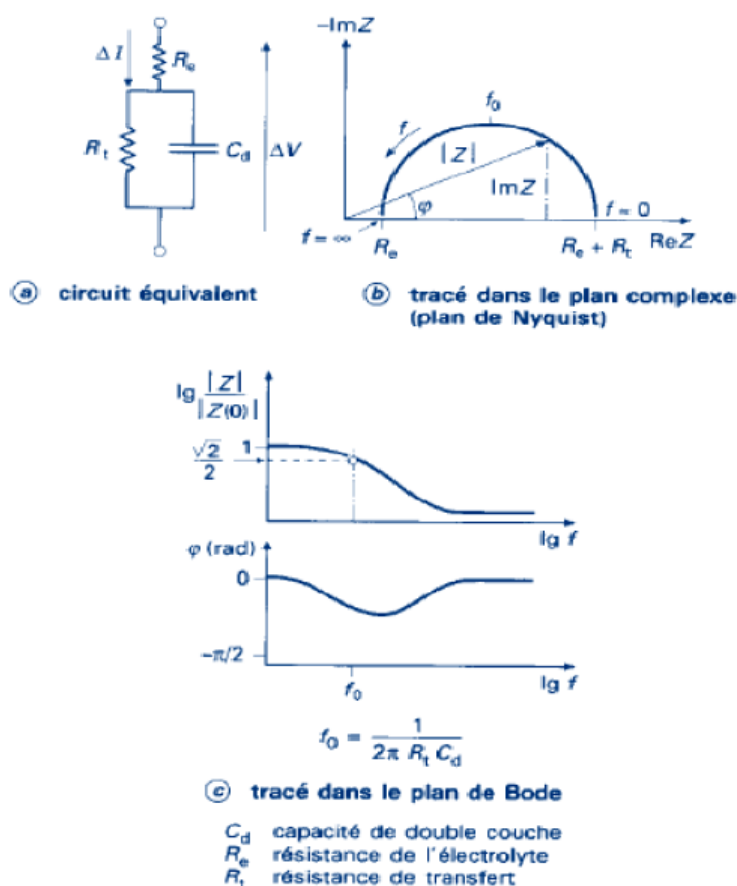


Figure 1.11 : Différentes représentation de spectroscopie d'impédance électrochimique. [23]

I.3.4 Relation entre mécanisme électrochimique et modèle électrique :

Les circuits électriques équivalents décrits ici sont basés sur les réactions à l'électrode les plus simples. Beaucoup d'autres ont été proposés pour rendre compte de situations plus complexes, comportant par exemple l'adsorption d'espèces électro-actives, le transfert de charge en plusieurs étapes et / ou des réactions couplées.

Dans certains cas, notamment lorsque les constantes de temps des étapes élémentaires sont mal découplées, il est utile de modéliser l'impédance d'un système électrochimique par celle d'un circuit électrique équivalent composé d'éléments simples : résistance, capacités, inductances ainsi que des éléments à phase constante (CPE) et des éléments de Warburg (liés aux phénomènes de diffusion) [24,25], ils interviennent comme intermédiaires de calcul destinés à faciliter l'obtention des constantes cinétiques.

L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permet de différencier divers phénomènes élémentaires en fonction de leur fréquence caractéristique (ou constante de temps). [26]

I.3.4.1 Réaction faradique (transfert de charge pur) :

La capacité de la double couche C_{dc} , et la résistance de transfert de charge R_t sont introduites en parallèle pour rendre compte du fait que le courant total traversant l'interface est la somme des contributions distinctes du processus faradique et de la charge de la double couche. Comme le courant global traverse aussi la résistance non compensée de la solution électrolytique, le terme R_s est introduit en série dans le circuit figure I.12 (a). En pratique, les valeurs numériques de C_{dc} et R_t dépendent du potentiel appliqué à l'interface, d'où la nécessité d'utiliser une perturbation sinusoïdale de faible amplitude pour déterminer dans le plan complexe les variations de l'impédance avec la fréquence. Le comportement du circuit équivalent, pour une réaction contrôlée par un processus d'activation, est représenté dans le plan complexe par un demi-cercle figure I.12 (b). La résistance de transfert de charge R_t est définie comme l'intersection de la boucle avec l'axe réel à basse fréquence. La capacité de la double couche C_{dc} est déterminée à partir de la réaction :

$$C_{dc} = \frac{1}{R_t 2 \pi f_c}$$

D'où

f_c : La fréquence correspondant au sommet du demi-cercle.

En pratique, la boucle capacitive figure I-12 (b) n'est pas centrée sur l'axe des réels à cause de la dispersion en fréquence qui peut être reliée à une hétérogénéité de surface qui rend une distribution de la vitesse de la réaction. [27]

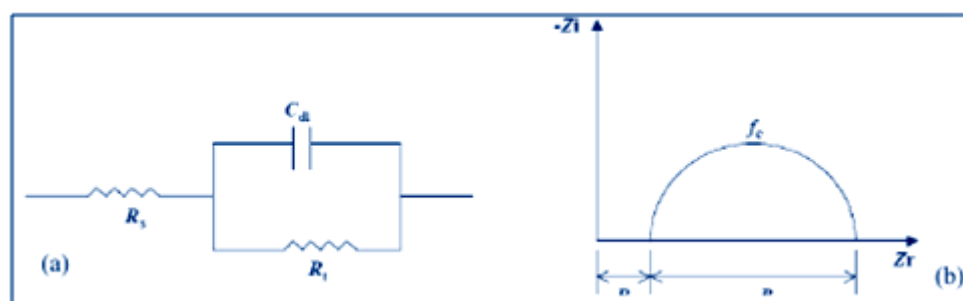


Figure I.12 : (a) : Représentation simplifiée d'une interface électrochimique de transfert de charge;
(b) : diagramme d'impédance correspondant. [28]

Le circuit de la figure I.12(b) comprend les éléments qui permettent de déterminer la tenue à la corrosion d'un acier en contact avec l'électrolyte. Il est composé d'une résistance correspondant à celle de l'électrolyte R_e , de la capacité de la double couche C_{dc} et de la résistance de transfert de charge R_{tc} .

I.3.4.2 Diffusion :

La diffusion des espèces dans une solution d'électrolyte est un phénomène lent, donc mesurable à basse fréquence. Pour une perturbation sinusoïdale de potentiel, le phénomène de diffusion se traduit par l'intervention d'une impédance complexe Z_w , dite impédance de Warburg, qui représente en quelque sorte une résistance au transfert de masse et dont l'expression en fonction de la fréquence angulaire est :

$$Z_w = (1 - j) \sigma \sqrt{\frac{1}{\omega}}$$

Où σ désigne le coefficient de Warburg. Cette relation implique qu'à chaque fréquence, les parties réelles et imaginaires de l'impédance de Warburg sont égales. Dans le plan complexe, l'impédance de Warburg est représentée par une droite à 45° des axes figure I.13.

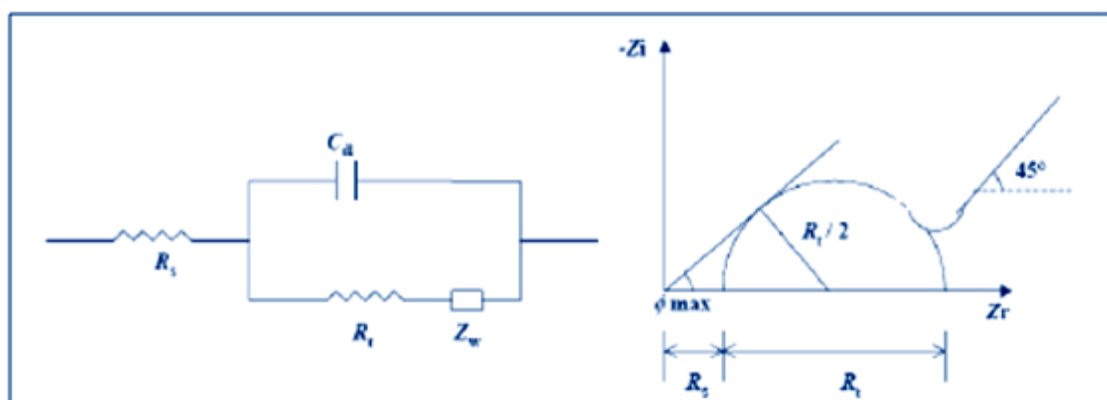


Figure I.13 : Représentation simplifiée d'une interface électrochimique d'une réaction de diffusion ;
diagramme d'impédance correspondant.[28]

I.3.4.3 Adsorption à l'électrode :

Les réactifs, les produits de la réaction et les inhibiteurs de corrosion et de tartre peuvent être attirés sur l'électrode ou former des complexes chimiques sur celle-ci. D'un point de vue électrique, les possibilités de recouvrement sont décrites par des

capacités. Les phénomènes d'adsorption sont à l'origine de l'existence d'un deuxième demi-cercle aux basses fréquences figure I.14.

La résistance de transfert de charge est donnée par le diamètre du demi-cercle observé aux hautes fréquences. [29]

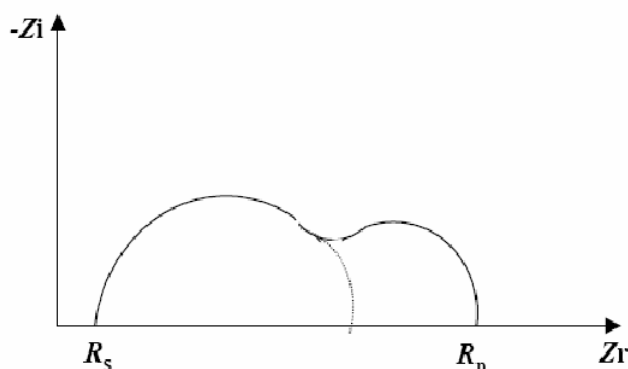


Figure I.14: Influence des effets de l'adsorption sur le diagramme d'impédance. [28]

I.3.5 Applications de la SIE :

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique transitoire généralement utilisée pour déterminer les paramètres d'interface (la vitesse de réaction, les constantes de vitesse, la capacité, les capacités de stockage de charge, coefficient de diffusion, constantes de vitesse d'adsorption et mécanismes des réactions) et des matériaux (conductivité, constante diélectrique, mobilités de charge, concentration des espèces chargés à l'équilibre, l'épaisseur des films et la présence des pores et des fissures).

I.3.6 Les avantages et les inconvénients de la SIE

Les techniques de polarisation linéaire sont valables pour les métaux nus dans beaucoup de situations, elles demeurent défectueuses pour l'évaluation des revêtements organiques déposés sur des métaux. La SIE résout ces problèmes.

La technique d'impédance électrochimique apporte une analyse plus complète au pouvoir protecteur des couches déposées sur le métal, comparativement aux méthodes stationnaires, puisqu'elle permet de séparer les mécanismes de cinétiques différentes. Les caractéristiques physiques du film peuvent, en particulier, être distinguées du mécanisme de transfert de charge intervenant à l'interface métal/électrolyte et quantifiées en fonction des différents paramètres imposés au système.

Dans les études sur les inhibiteurs de corrosion et tartre, la spectroscopie d'impédance permet de déterminer le mode d'action du produit inhibiteur.

L'inconvénient majeur de l'impédance électrochimique réside dans l'interprétation des résultats car il est parfois difficile de trouver le circuit électrique équivalent correspondant le mieux à l'interface électrode/solution. Un circuit idéal n'est pas toujours adéquat pour décrire la réponse électrique du système. [30,31]

Produits, Dispositif et Conditions

II.1 Préparation des solutions :

II.1.1 Solution mère :

Les tests ont été effectués à l'aide des eaux reconstituées au laboratoire en prenant comme référence les compositions des eaux d'injection et de gisement du complexe Ourhoud, l'utilisation d'une eau réelle étant impossible pour cause de traitement.

On choisit à étudier la formation de dépôt de sulfate de calcium CaSO_4 en raison de la disponibilité en volume suffisante.

On prépare donc deux solutions mères avec des doses de Na_2SO_4 et CaCl_2 calculées à partir de leurs concentrations dans l'eau d'injection et de formation du champ pétrolier d'Ourhoud comme suit :

- ✓ Une solution de CaCl_2 anhydre de concentration 75.9 g/l ;
- ✓ Une solution de Na_2SO_4 anhydre de concentration 5.0 g/l ;

Les caractéristiques chimiques et physiques de ces deux sels sont résumées ci-dessous :

Chlorure de calcium :



Figure II.1 : chlorure de calcium anhydre poudre.

Forme brute	CaCl_2
Masse molaire	110.984g/mole (Ca : 36 .11% ; Cl : 63 .89%)
T° de fusion	772 °C
Point d'ébullition	1 935 °C
Masse volumique	2,15 10 ³ kg/m ³
Solubilité dans l'eau	à 20 °C 745 g .l ⁻¹
Sécurité	Irritant ; Il réagit de manière exothermique avec l'eau (il

occasionne des brûlures de la bouche et œsophage).

Tableau II.1 : les propriétés physico-chimiques de chlorure de calcium.

Sulfate de sodium :



Figure II.2 : sulfate de sodium anhydre à l'état cristallin.

Forme brute	Na_2SO_4
Masse molaire	142,042 g/mole (Na: 32 .37%; O: 45.06 %; S: 22.58%)
T. de fusion	884 °C
Solubilité dans l'eau	à 0 °C 7,6 g. Kg ⁻¹
Masse volumique	2.68 kg/m ³
Sécurité	non toxique corrosif et irritant

Tableau II.2 : les propriétés physico-chimiques de sulfate de sodium.

Le mélange des deux solutions se fait à des proportions égales (12.5ml/12.5ml) et sous l'effet de l'agitation pendant 5 minutes, on respectant les conditions suivantes :

- Pression atmosphérique;
- pH neutre;
- Température ambiante (25°C)

Puis on prépare échantillons de différentes concentrations par dilution avec l'eau distillé

II.1.2 l'inhibiteur anti dépôts :

Est un inhibiteur de dépôt développé pour le traitement des circuits d'eau pour éviter la précipitation des sels de calcium, de strontium, de baryum...etc.

Il est particulièrement recommandé pour les linges de pétrole brut et pour les circuits d'injection d'eau, le taux d'injection varie en fonction des caractéristiques de l'eau. Un dosage de 5 à 10 ppm d'INIPOL AD32 est généralement suffisant pour le traitement proposé.

Le tableau suivant présente les propriétés d' INIPOL AD32 :

Nature	Phosphonate ; produit liquide
Masse volumique	A 20°C (1230-1280) Kg/m ³
Matière active	≥ 2,5 %
Viscosité	10 mPa/s
pH de produit pur	6 à 8
T. de congélation	-5°C
Sécurité	Pas de risque particulier ou d'exploitation.

Tableau II.3 : les propriétés physico-chimiques d'INIPOL AD32



Figure II.3: INIPOL AD32 inhibiteur anti dépôt.

On prépare quatre concentrations différentes (5ppm, 10ppm ; 15ppm, 20ppm) de ce produits.

II.2 Montage électrochimique :

Le dispositif utilisé lors des essais électrochimiques est schématisée sur les figures II.4 ; II.5 Représentent le schéma du Montage potentiostatique pour les mesures électrochimiques et le dispositif réel de ce montage.

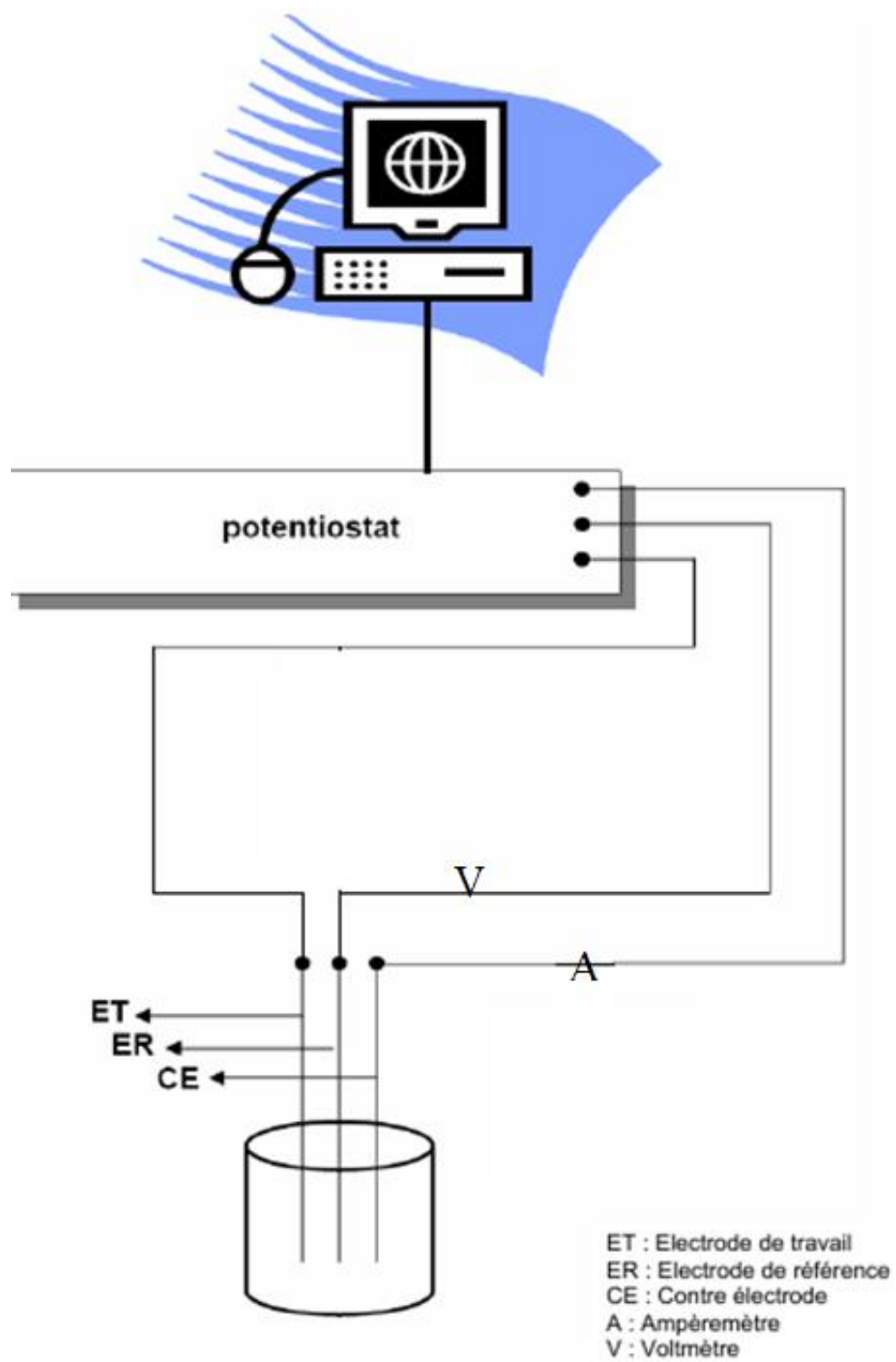


Figure II.4 : Montage potentiostatique d'un système électrochimique

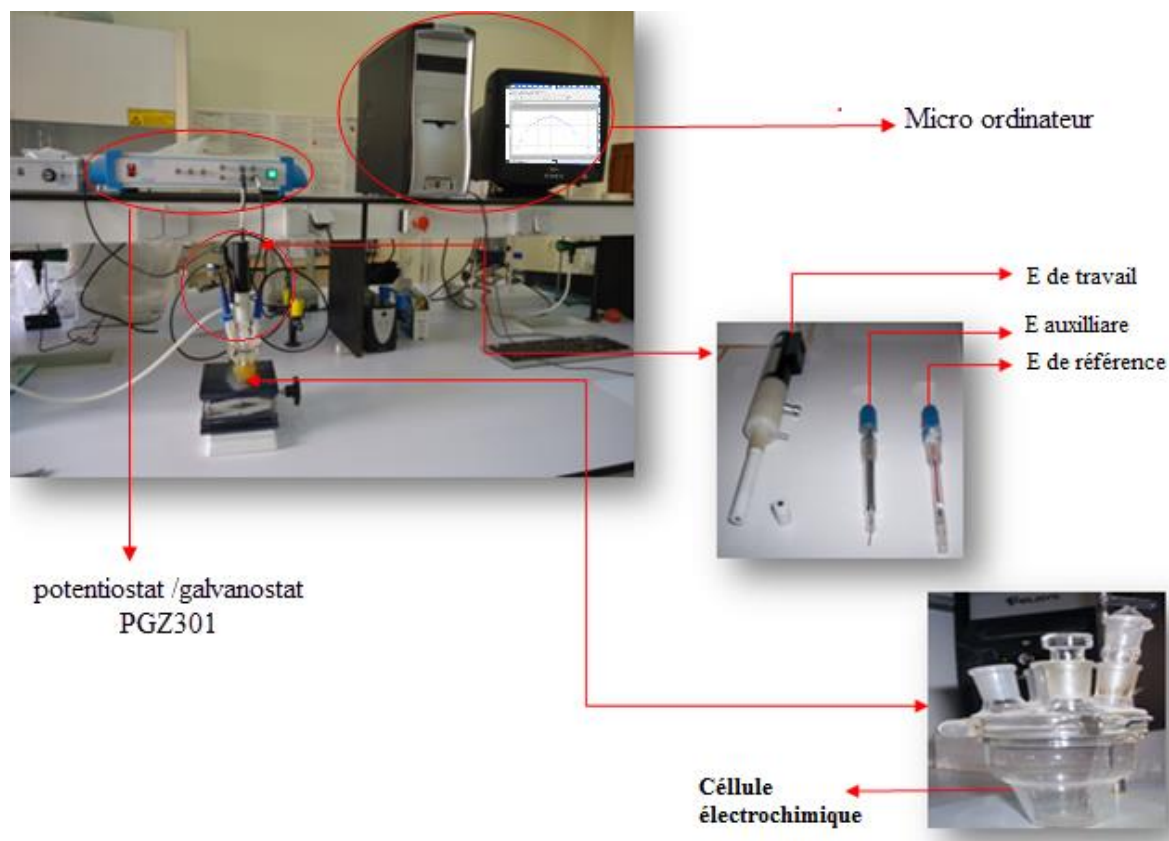


Figure II.5 : le dispositif d'un système électrochimique.

II.2.1 Cellule électrochimique :

Le dispositif électrochimique utilisé est représenté sur la figure La cellule électrochimique à trois électrodes, d'une contenance de 25 ml, possède un double paroi, qui permet la circulation d'eau afin de maintenir la température du milieu réactionnel constante à $25,0\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$, qui correspond aux conditions standards.

II.2.2 Electrode de travail :

L'électrode de travail utilisée est l'acier (XC70, PSL2) utilisé dans la production des pipes et canalisation employées au traitement de pétrole.

découpé en petite plaque cylindrique d'une surface active de 0.14cm^2 .

Préparation d'acier :

Sa composition chimique a été déterminée au laboratoire ANABIB à Ghardaïa est présentée au tableau ci-dessous :

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al
0.065	0.245	1.685	0.002	0.001	0.042	0.005	0.026	0.042
Cu	Nb	Ti	V	Fe				
0.010	0.067	0.019	0.014	97.77				

Tableau II.4 : Composition d'acier carbonique XC70.

Un morceau de l'acier XC70 est découpé dans un atelier de tour à métaux sous forme de cylindre dont les dimensions sont représentées dans la figure II.6

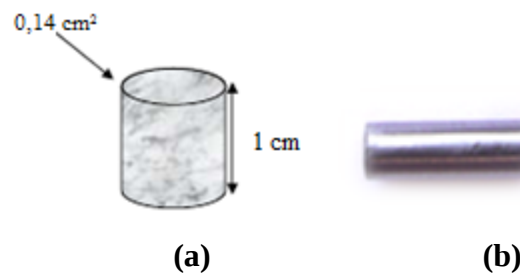


Figure II.6 : (a) dimensionnement d'électrode d'acier XC70

(b) la photo de l'électrode avant la disposition d'expérience.

Polissage

L'électrode de travail est polie pour prendre l'aspect d'un miroir à l'aide d'un papier abrasif SiC de finesse de 800 et 4000 μm . ensuite, l'échantillon est rincé à l'eau et dégraissé à l'aide de l'acétone et rincé à l'eau distillée de nouveau et finalement séché à l'air.



Figure II.7: Support d'électrode de travail.

II.2.3 Electrode de référence :

Est une électrode au calomel saturée en chlorure de potassium, constituée par le système Hg_2/Hg , Cl_2KCl . Cette électrode de référence notée ECS est impolarisable, son potentiel rigoureusement constant, est situé à 241 mV par rapport à celui de l'électrode normal de l'hydrogène ENH.



Figure II.8 : Electrode de référence au calomel saturé.

II.2.4 Electrode auxiliaire :

L'électrode auxiliaire ou contre-électrode est classiquement constituée d'un fil de platine de surface bien supérieure à celle de l'électrode de travail afin d'éviter que la réaction qui a lieu à la contre-électrode soit l'étape limitante des processus électrochimiques.



Figure II.9 : Electrode auxiliaire au platine.

II.2.5 Appareil électrochimique :

C'est un Potentiostat/galvanostat de type PGZ 301, Permet d'imposer ou varié un potentiel sur l'électrode de travail qui représente l'acier au carbone XC70 et donc la mesure du courant circulant entre l'électrode de travail et la contre courant ,associé avec un micro ordinateur et piloté par le logiciel Voltalab4.

II.3 loupe scientifique :

Est une Loupe stéréo OPTIKA Microscope binoculaire permettant d'agrandir la surface d'électrode de 10 à 30 fois, elle relié à un appareil photo numérique modèle, OPTIKA de résolution 5 MEGA pixels, permettant de photographier la surface de l'électrode de travail.



Figure II.10 : loupe scientifique de laboratoire d'institut de biologie.

II.4 Conditions expérimentales :

II.4.1 Circuit ouvert :

Les courbes de spectroscopie d'impédance électrochimique nécessitent la connaissance du potentiel libre. Après différents essais, nous avons opté pour une immersion de l'échantillon pendant 72 heures. Ce temps est suffisant pour obtenir une stabilisation satisfaisante du potentiel libre.

Ci-dessous le tableau des conditions imposé pour prendre un potentiel abondant stable :

Duration	4	min.
Meas. period	0.2	sec.
Drift threshold	0	mV/min.
Filter	Auto	
D/A OUT initial	0	mV
D/A OUT final	0	mV
A/D IN	☐	
Polarise at end	☐	
Save points	☐	
OK Cancel		
Stops the measurement and skip to the next module if $d(\text{Potential})/dt < \text{Drift threshold}$		

Figure II.12 : Tableau des conditions de méthode « circuit ouverte ».

II.4.2 Spectroscopie d'impédance électrochimique SIE :

D'après des essais, nous avons opté à un intervalle de fréquence de $[10^5 \text{ Hz}, 10^{-1} \text{ Hz}]$. Cette dernière nous permet une bonne reproductibilité des résultats sans masquer les phénomènes à étudier. On opté également : L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel d'abandon est de 10 mV et la précision de balayage est de 5 par décade, pour obtenir des bons résultats de tracé de diagramme.

DC signal: current			
Potential	-622	mV	
Potential step	0	mV	Filter Auto
Step duration	0	sec.	Stab. crit. 0 μ A/min.
AC signal: impedance acquisition			
Initial frequency	100	kHz	
Final frequency	100	mHz	
AC sine wave amplitude	10	mV	
Freq. per decade	5		
Delay before integration	0.1	sec	
AC current range	Auto		
D/A OUT initial	0	mV	Real time plot Nyquist
D/A OUT final	0	mV	Record a number of 1 spectra
Open circuit at end	☒		
		OK	Cancel

Figure II.13 : tableau des conditions de la méthode « SIE ».

Résultats et discussion

III.1 Réalisation des testes et interprétation :

III.1.1 Interprétation des tracés :

En absence d'inhibiteur :

Les diagrammes de Nyquist obtenues pour trois différentes concentrations de solution préparés sont ci-dessous :

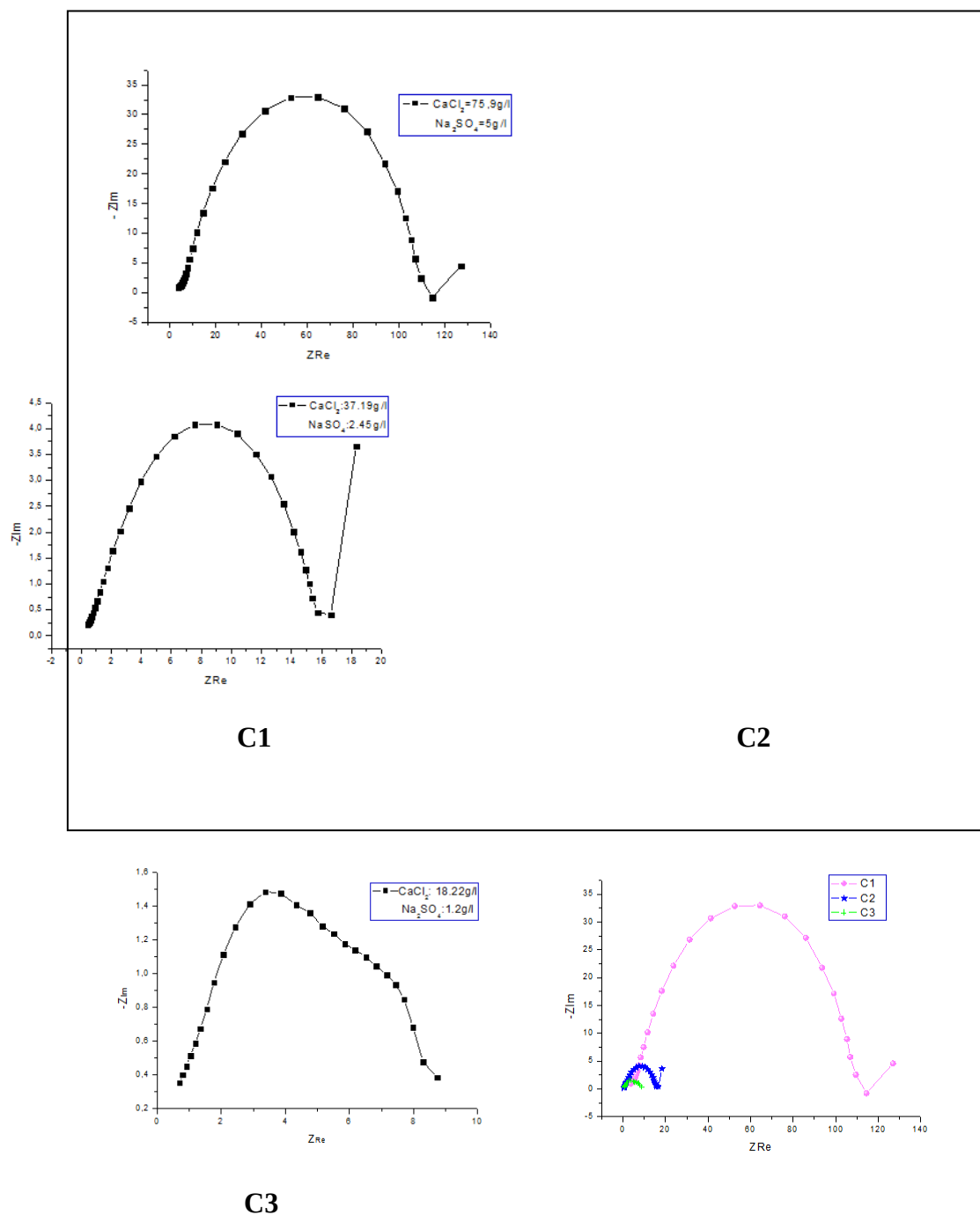


Figure III.1 : Diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique :

C1: $[\text{CaCl}_2] = 75.9 \text{ g/l}$; $[\text{NaSO}_4] = 5 \text{ g/l}$ $E^\circ = -622 \text{ mV}$;

C2: $[\text{CaCl}_2] = 37,19 \text{ g/l}$; $[\text{NaSO}_4] = 2,45 \text{ g/l}$ $E^\circ = -671 \text{ mV}$;

C3: $[\text{CaCl}_2] = 18,22 \text{ g/l}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 1,2 \text{ g/l}$ $E^\circ = 679 \text{ mV}$;

$F = [100 \text{ KHz} - 100 \text{ mhz}]$; Taux d'immersion : 72h.

Interprétation des diagrammes :

Les figures III.1 présente les diagrammes de Nyquist obtenus après un temps d'immersion de trois jours.

Quel que soit le système testé, le diagramme d'impédance se compose d'une seule demi cercle finie par une droite qui caractérise le transfert de charge par diffusion (C1 ; C2) autant que, le tracé C3 apparait aucune réaction, seulement un transfert de charge.

La représentation électrique (C1 ; C2) est équivalente à un circuit composé d'une résistance (R_e) liée en parallèle avec une résistance (R_t) et un condensateur (C_{dc}) et une impédance de diffusion de Warburg (W) liées en série :

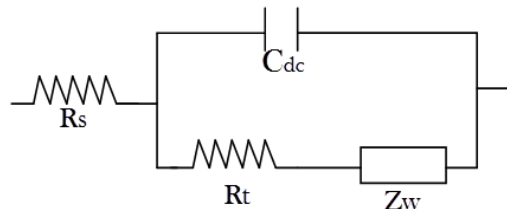


Figure III.2 : Circuit équivalent de diffusion.

La représentation électrique (C3) est équivalente à un circuit composé d'une résistance (R_e) liée en parallèle avec un condensateur (C_{dc}) et une résistance (R_t) :

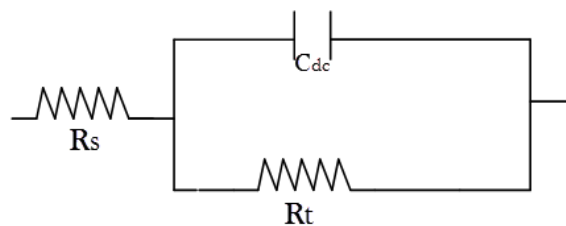


Figure III.3 : Circuit équivalent de transfert de charge

L'électrode de travail après une immersion de trois jours est représentée dans la figure III.4 :

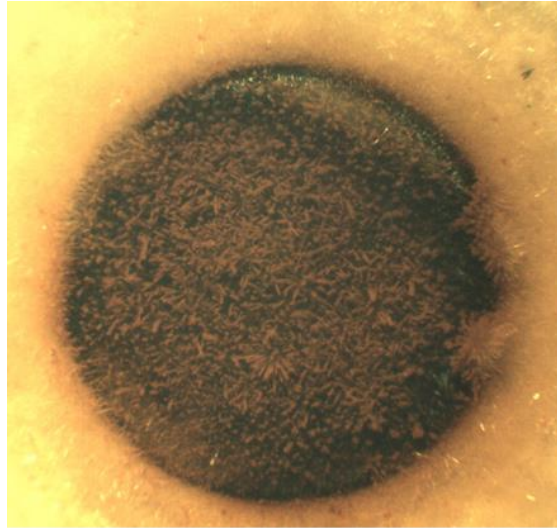
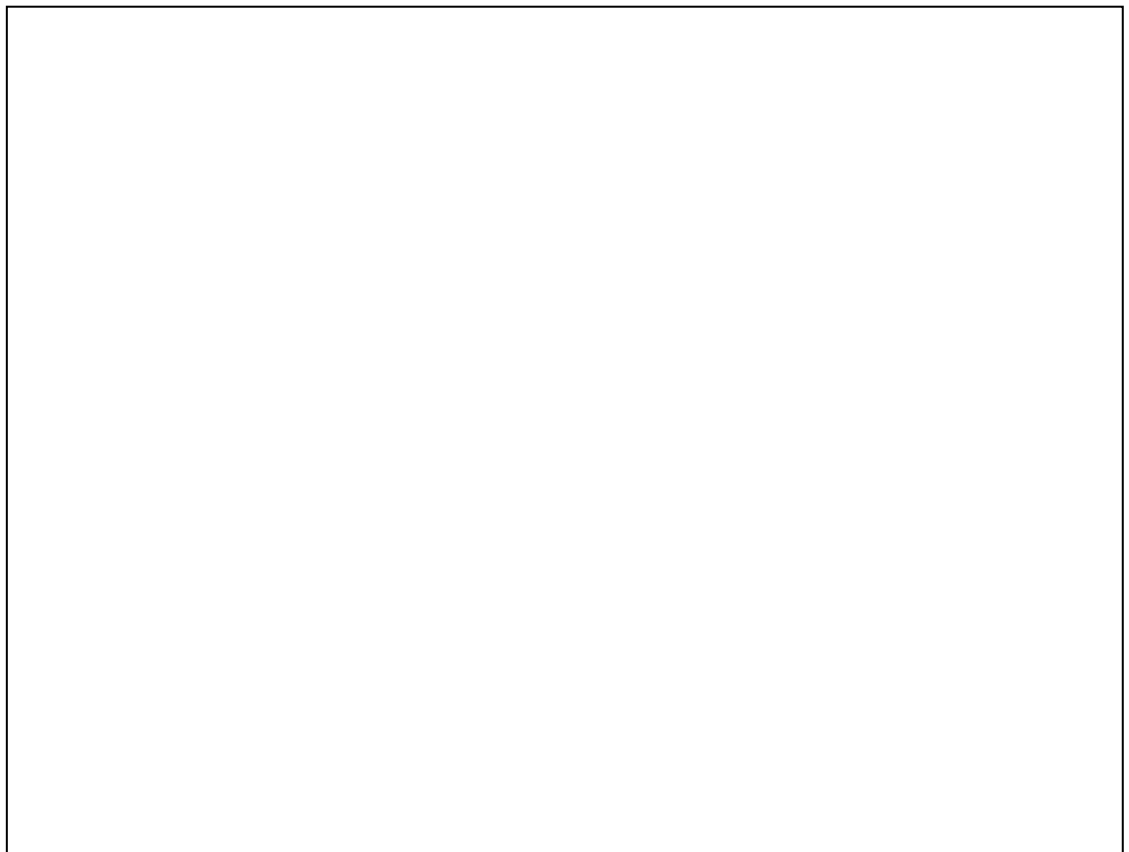


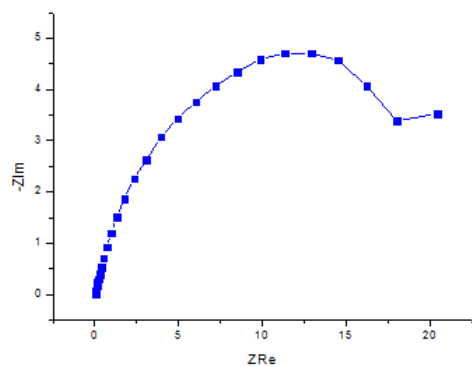
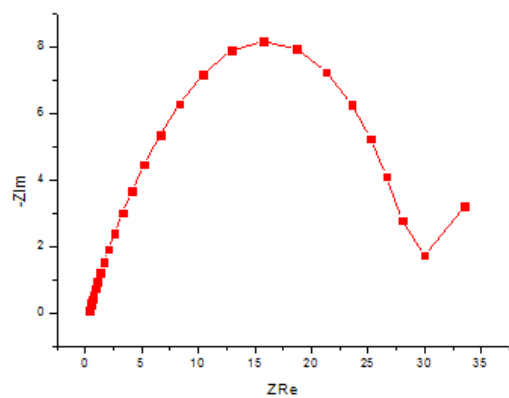
Figure III.4: photo d'électrode en absence d'inhibiteur sous la loupe.

On remarque qu'il y a des cristaux déposés sur la surface extérieure de l'électrode.

En présence d'inhibiteur :

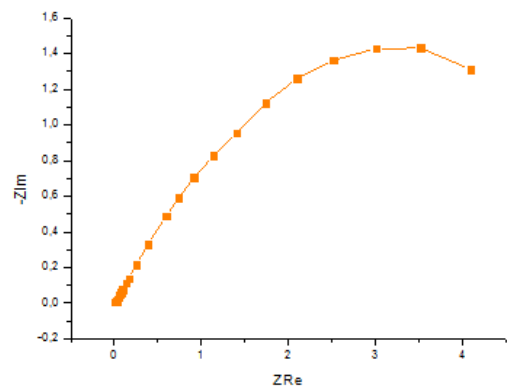
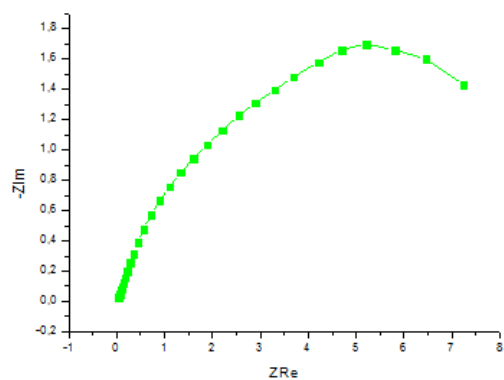
Les spectres d'impédance électrochimique obtenus après immersion de trois jours sont représentés dans la figure III.5 :





C1

C2



C3

C4

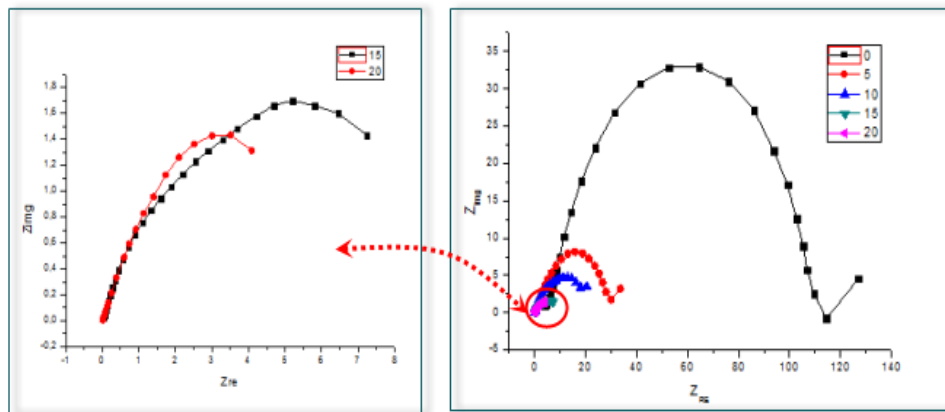


Figure III.5: Diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique en présence d'inhibiteur INIPOL AD32

C1: 5 ppm; C2: 10 ppm; C3: 15 ppm; C4: 20 ppm;

$E = -622\text{mV}$; $F = [100\text{ KHz}-100\text{ mhz}]$; Taux d'immersion : 72h.

Interprétation des diagrammes :

Quel que soit le système testé, le diagramme de plan complexe se compose d'une seule demi cercle finie par une droite qui caractérise le transfert de charge par diffusion (C1 ; C2), autant qu'il n'y a pas aucune réaction dans les tracés C3 et C4.

L'électrode de travail après une immersion de trois jours en présence et en absence d'inhibiteur est représentée dans la figure III.6 :

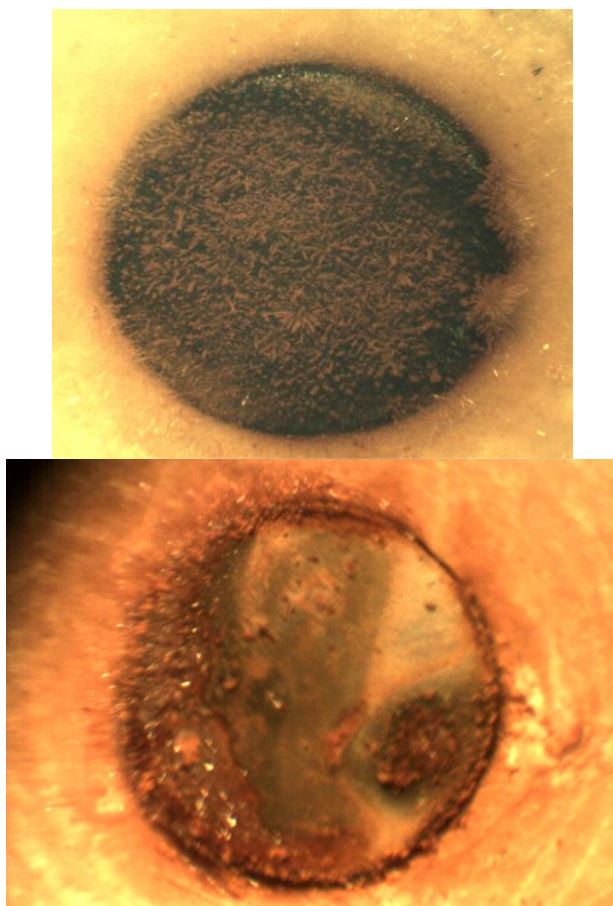


Figure III.6: photo d'électrode en présence et en absence d'inhibiteur.

III.1.2 Mesure d'épaisseur :

L'épaisseur de la couche de sulfate formé est mesuré à partir de relation suivante :

$$C = \frac{\varepsilon}{A} \times e$$

D'où

C : capacité de double couche provient de centre de demi-cercle de diagramme de Nyquist.

A : la surface de l'interface électrode/solution.

e : l'épaisseur de la couche formé.

L'épaisseur et la surface dimensionnent en unité de longueur, la capacité est en μF par unité de surface, on conséquent que l'unité de constant ε et de $[\mu\text{F}/\text{cm}]$, cette unité revient à un paramètre électrique nommé la permittivité de diélectrique (dans ce cas de double couche), elle mesurée à partir des données de diagramme d'impédance.

III. 2 Effet de concentration :

Concentration [g/l]	Epaisseur [mm]
C1	0,15
C2	0,0085
C3	0 ,0020

Tableau III.1 : variation d'épaisseur en fonction de concentration.

Le tableau représenté l'épaisseur mesuré par rapport à trois concentrations différentes

On trace la courbe d'épaisseur en fonction de la variation de concentration pour évaluer l'effet de la variation de concentration à la formation de dépôt de sulfate sur l'électrode de travail :

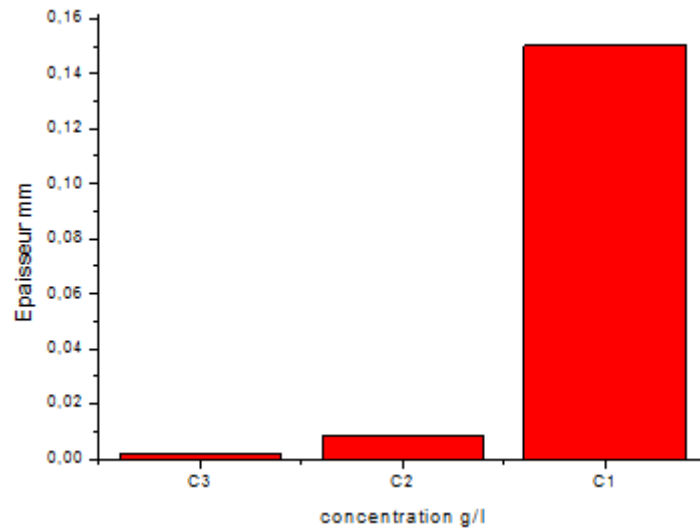


Figure III.7 : variation d'épaisseur (e) en fonction de concentration.

C1: $[\text{CaCl}_2] = 75.9 \text{ g/l}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 5 \text{ g/l}$; C2: $[\text{CaCl}_2] = 37.19 \text{ g/l}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 2.45 \text{ g/l}$;

C3: $[\text{CaCl}_2] = 18.22 \text{ g/l}$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 1.2 \text{ g/l}$.

On observe qu'il y a une relation proportionnelle entre l'épaisseur et la concentration massiques (la solubilité de sel de sulfate de calcium)

III .3 Etude d'inhibition par INIPOL AD32 :

III.3.1 Efficacités d'inhibiteur :

L'épaisseur est calculée par la relation :

$$C = \frac{\epsilon}{A} \times e$$

D'où : C : la capacité de double couche $[\mu\text{F}/\text{cm}^2]$;

ϵ : la permittivité $[\mu\text{F}/\text{cm}]$;

A : la surface extérieure de l'électrode $[\text{cm}^2]$;

Le taux d'inhibition est calculé par la relation :

$$\%R = \frac{(e_0 - e)}{e_0} \times 100$$

D'où : e_0 : épaisseur de la couche en absence d'inhibiteur ;

e : épaisseur de la couche en présence d'inhibiteur.

Les paramètres calculés sont présentés dans le tableau III.2 :

Concentrations	L'épaisseur	Taux d'inhibition
ppm	mm	(%)
0	0,015	0
5	0,0029	80
10	0,0026	82
15	0,0022	85
20	0,001	93

Tableau III.2 : Variations d'épaisseur de (CaSO₄) formé et le taux d'inhibition en fonction de la concentration d'inhibiteur INIPOL AD32.

Ces résultats sont représentés par les graphes suivants :

Le graphe de la figure III.8 suivant présente l'effet de concentration d'inhibiteur sur l'épaisseur de la couche formée :

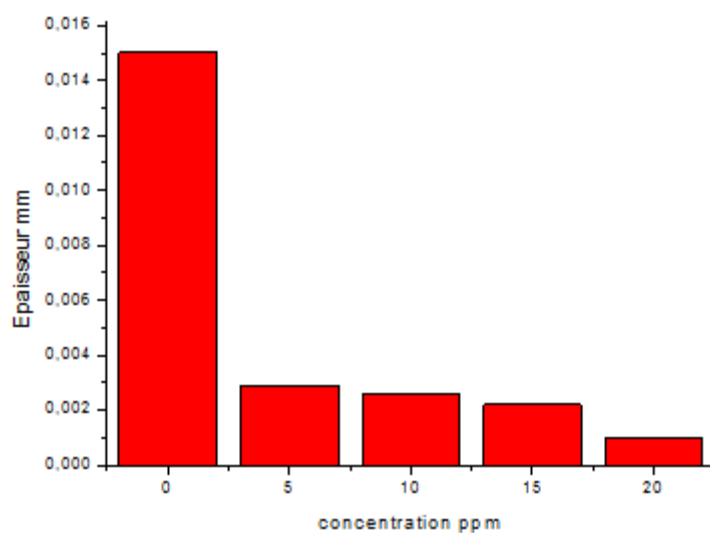


Figure III.8 : variation d'épaisseur en fonction de concentration d'inhibiteur.

C0: 0 ppm ; $[\text{CaCl}_2] = 75.9 \text{ g/l}$; $[\text{NaSO}_4] = 5\text{g/l}$;

C1: 5 ppm; C2: 10 ppm; C3: 15 ppm; C4: 20 ppm.

Le graphe de la figure III.9 présent la variation de rendement d'inhibition par apport la variation de concentration d'inhibiteur.

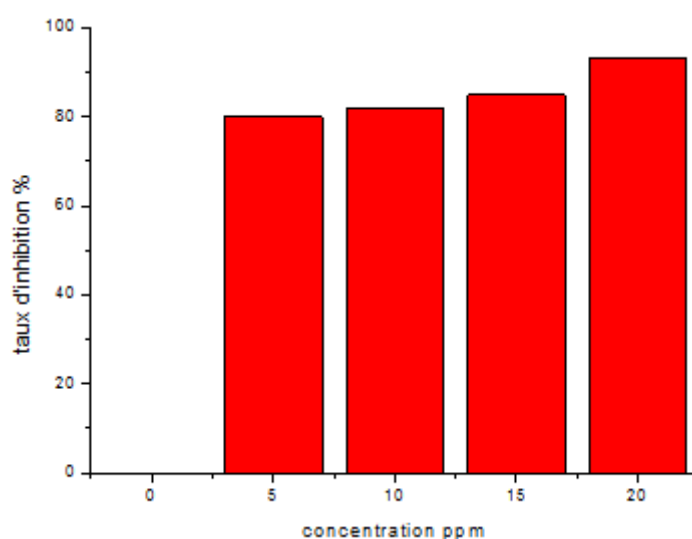


Figure III .9 : variation de taux d'inhibition en fonction de concentration.

C0: 0 ppm ; $[\text{CaCl}_2] = 75.9 \text{ g/l}$; $[\text{NaSO}_4] = 5\text{g/l}$;

C1: 5 ppm; C2: 10 ppm; C3: 15 ppm; C4: 20 ppm.

Les résultats obtenus de figures III .9 représentent le comportement de dépôt (CaSO₄) avec différentes concentrations de l'AD32, qui montrent que l'addition de l'inhibiteur diminue l'épaisseur du dépôt, cette diminution continue progressivement avec la quantité d'inhibiteur ajouter.

d'après la figure III.9, il est à noter que les les concentrations optimales de l'inhibiteur INIPOL AD32 est entre 15 et 20ppm pour un taux d'inhibition comprise entre 85% et 93%.

III.3.2 Mécanisme d'inhibition :

Théoriquement, le mécanisme d'inhibition fait par la phénomène d'adsorption et souvent faite selon l'isotherme de Langmuir.

Le tracé de la courbe de l'isotherme de Langmuir en utilisant l'équation :

$$\theta = \frac{b \times C_{inh}}{1 + b \times C_{inh}}$$

Alors :

$$\frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{b} + C_{inh}$$

Où :

θ : Le recouvrement de poids, donné en fonction de taux d'inhibition;

C_{inh} : La concentration de l'inhibiteur en ppm;

b : Le coefficient d'adsorption.

Les résultats sont reportés dans le tableau :

Concentration (ppm)	Recouvrement Θ	Concentration / Θ
0	0	0
5	80	0,062
10	82	0,12
15	85	0,17
20	93	0,21

Tableau III.3 : Variation de (C inh/le recouvrement Θ) avec la concentration d'inhibiteur.

Les résultats sont représentés par la figure III.10 :

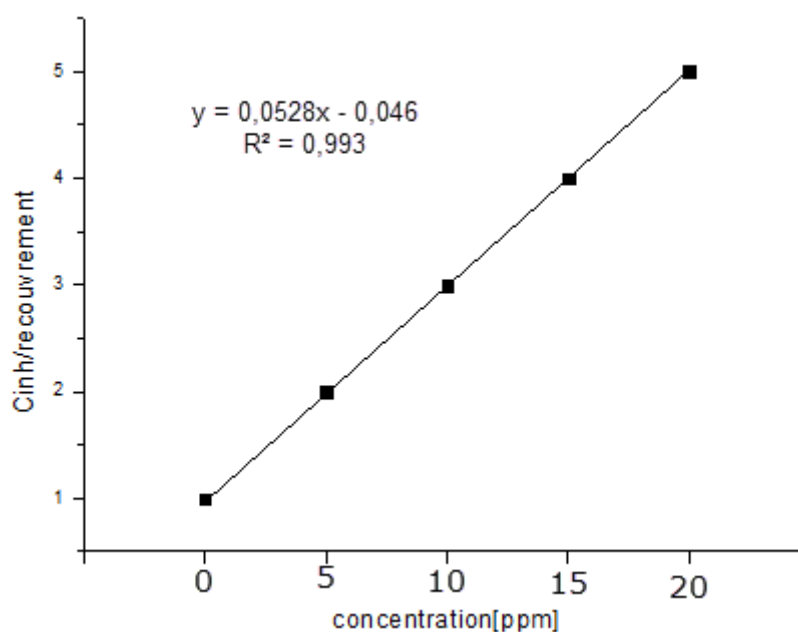


Figure III.10 : Variation de (C inh/le recouvrement Θ) en fonction de la concentration d'inhibiteur.

D'après la figure III .10, on remarque que le tracé de la courbe de l'isotherme de Langmuir donne une droite ce qui indique que le mécanisme d'inhibition suit l'isotherme de Langmuir, donc le mode d'action de cet inhibiteur est l'adsorption, et de premier type.

Conclusion générale

A l'issue de ce travail on peut conclure que l'utilisation de la technique de spectroscopie d'impédance électrochimique pour l'estimation de l'épaisseur des films formés par précipitation des sels insolubles, est un moyen très précis, efficace et de mise en œuvre facile.

Au vu des différentes résultats obtenues lors de ce travail, j'ai conclu que :

- ✓ Une augmentation de l'épaisseur de film formé est souvent accompagnée par une croissance de la concentration massique (la solubilité) de solution qui partiellement assimilé l'eau de sa composition.
- ✓ le teste d'efficacité de l'inhibiteur commerciale INIPOL AD32 étudié par la mesure de l'épaisseur du film du sulfate déposé sur le métal XC70, a montré que la concentration optimale d'inhibiteur est d'un intervalle 15 à 20 ppm.

Références bibliographiques

- [1] *comment augmenter le taux de récupération du pétrole dans les gisements*,
<http://www.ifpenergiesnouvelles.fr/axes-de-recherche/energies-renouvelables> , Mai 2013.
- [2] M. LATI (1975), *Cours de production, Récupération assistée*, tome 6, Technip, Paris, p122.
- [3] LAROUSSE 2013, *pétrole*, www.larousse.fr/encyclopedie/divers/pétrole/78896, 01/06/2013.
- [4] IFP énergie nouvelle, *L'eau dans la production de carburants*, panorama 2011,
<http://www.ifpenergiesnouvelles.fr/axes-de-recherche/energies-renouvelables> , Mai 2013
- [5] Laboratoire des Techniques et Production (1993), *Analyse Moyennes des eaux*, Sonatrach, Hessi- Massoud.
- [6] M. G. RITTER(1976), *Cours de forage*, Technip, Paris, p64.
- [7] AQUAPROX(2006), *traitement des eaux de refroidissement*, Lavoisier, p 89
- [8] L. ZERROK (2008), *inhibition de la déposition des sels insolubles au niveau des installations industrielles et des puits pétroliers de la région Ourhoud*, Mémoire de Magister, université d'Ouargla.
- [9] Sous-commission production du comité des techniciens de la chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel (1973), *Manuel de traitement des eaux d'injection*, Technip, Paris, p32.
- [10] PROCHINOR. CECA(1984), Manuel des émulsionnants
- [11] D. Liu (2011), *research on performance evalution and anti-scale inhibitors by static and dynamic methods*, Thèse de Doctorat, école nationale supérieur d'arts et métiers, Paris.
- [12] Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel, comité des techniciens (1993), *Circuits eau de mer: traitements et matériaux*, Technip, Paris.
- [13] George E. King Engineering, www.GEKEngineering.com , 14/3/2013.
- [14] Bernard N., Nadine P., Caroline R., Martine W. (2004), *Prévention et lutte contre la corrosion*, Coll.sci.appl.de L'INSA. P :692,701.
- [15] C. GABRIELLI, *Méthodes électrochimiques, mesures d'impédances*. Technique d'Ingénieur, PE 2 210.

- [16] . Mendibide (2003). *Caractérisation de revêtements PVD nanostructurés à base de nitrures de métaux de transition pour application mécanique : aspect chimiques, mécaniques et tribologiques*, Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, p.43.
- [17] TOUZAIN. *Spectroscopie d'impédance électrochimique*. LEMMA EA3167 université de la ROCHELLE, France.
- [18] B. JORCIN(2007). *Spectroscopie d'impédance électrochimique locale : Caractérisation de la déamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu*. Thèse de Doctorat, l'institut national polytechnique de TOULOUSE, p.12, 13.
- [19] .BOUDIEB (2008), *Evaluation des performances des peintures par des techniques électrochimiques*, thème de magister, université de Boumerdes.
- [20] Gastaud (2002). *Influence de l'état du revêtement hydrocarboné sur le risqué de corrosion des canalisations entrées de transport de gaz*. Thèse de doctorat, INSA de Lyon.
- [21] I. Bounoughaz (1993). *Contribution à l'étude de l'influence de l'argent et de sélénium sur la passivation des anodes de cuivre durant l'électroraffinage*. Thèse de maitre de science, Ecole des gradues, Université LAVAL, p. 23-25.
- [22] Electrochemical Impedances spectroscopy primer. Gamry Instruments, http://www.gamry.com/App_Notes/EIS_primer.htm , 08/01/2013
- [23] . GABRIELLI, M KADDAM, H TAKENOUTI, VU QUANG KINH, F. BOURELIER, *The relationship between the impedance of corroding electrode and its polarization resistance determined by a linear voltage sweep technique*. Electrochimica Acta, 1979 vol. 24, p. 61-65.
- [24] Lei, Z. Cai and C.R. Martin (1992), *Synthesis Methods*. N°46, 53.
- [25] . Peng, C. Soeller, M. B. Cannell, G. A. Bowmaker, R. P. Cooney and J.Travas Sejdic (2006), *Biosensors & Bioelectronics* **21**, N°9, 1727.
- [26] . ZEGHLOUL, M. TOUATI. *Dégradation du matériel : Action correctives et préventives*. PP.90-145.
- [27] DABOSI, C. DESLOUIS, M. DUPRAT and M. KEDDAM, *J.Electrochem.Soc.***N°130**,761(1983).
- [28] I. LEBRINI(2005). *Synthèse et études physicochimiques de nouveaux thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide*. Thèse de doctorat, université de sciences et technologies de Lille, p.6, 34.
- [29] . Hladky, L.M. Callow et J.L. Dawson, *Br. CORROS. J.*, N° **1**, 15, 20 (1980).
- [30] JAUBERT (2005) ,*Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables: utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques*.

Thèse de doctorat, INAS de Lyon, PP. 15-31.

- [31] BOUNOUGHHAZ MOUSSA. (1993), *Contribution à l'étude de l'influence de l'argent et du sélénium sur la passivation des anodes de cuivre durant l'électro raffinage*. Mémoire de maître de science, Ecole des gradues, Univ. LAVAL, PP. 23-25.

Résumé :

L'objectif de ce travail est l'utilisation de la spectroscopie d'impédance électrochimique pour suivre le développement d'épaisseur de la couche de sulfate des métaux (calcium, baryum et strontium) formée à partir de deux sels soluble dans l'eau et déposé sur un acier doux de type XC70 .

A l'intérêt de cette étude, on a testé l'inhibition de déposition d'une formulation inhibitrice commerciale INIPOL AD32.

La méthode de mesure de l'épaisseur de la couche du sulfate formée au cours la déposition de sels, consiste à mesurer la réponse de métal, sur lequel la déposition aura lieu, face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel en fonction de la fréquence.

Cette technique nous a permet d'estimer dans un premier temps l'épaisseur de la couche de sulfate de calcium formée sur l'acier XC70, et dans un deuxième temps d'étudier l'efficacité de l'inhibiteur INIPOL AD32 sur la déposition des sels de sulfates.

Mots clés : épaisseur, sulfate de métaux, couche, spectroscopie d'impédance électrochimique, efficacité inhibitrice, conditions, concentration, INIPOL AD32.

Abstract:

The objective of this work is the use of the electrochemical spectroscopy of impedance for followed the development thickness of the layer of sulphate of metals (of calcium, barium and strontium) formed starting from two salts water soluble and deposited on a mild steel of Xc70 type.

With the interest of this study, one tested the inhibition of an industrial inhibitor INIPOL AD32 on the formed deposit.

The method of measurement thickness of the layer of sulphate formed with the course the deposition of salts consists in measuring the metal response, on which the deposition will take place, vis-a-vis a sinusoidal modulation of low amplitude of the potential according to the frequency.

Under the objective of this work with, we traited:

- The effect of calcium sulphate insoluble salt concentration on the development thickness of the layer formed, it appears that there is a positive variation between the two parameters.
- The effectiveness of inhibitor INIPOL AD 32 for the fight against deposition by followed thickness of deposit with the variation of concentration, it appears that the optimal concentration is of 15ppm with 20ppm, with a rate of inhibition 85% and 93%.
- The mode of action of inhibitor by the use of isotherm of Langmuir, it appears that the mechanism of inhibition is by adsorption.

Key words: thickness, sulphate of metals, spectroscopy of electrochemical impedance, inhibitor anti scale, conditions, concentration.