



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

Université Echahid Hamma Lakhdar
EL-OUED
Faculté des sciences et de la technologie
Département génie des procédés



N° d'ordre :....

Série :.....

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

Présenté par:

HAFSI Hana & BANE Mouna

THEME

*Quantification de la masse d'eau adsorbée lors de la
précipitation du sulfate de calcium sur une surface
métallique d'un acier au carbone*

Soutenue le 02/06/2015

Devant le jury composé de :

M. N. CHABIAA

M. T. LANEZ

Mlle. N. HALEM

M. A. REBIAI

Président

Rapporteur

Co-rapporteur

Examineur

M. A. A. Univ. El-Oued

Prof. Univ. El-Oued

M. C. B. Univ. El-Oued

M. A. A. Univ. El-Oued

Promotion: 2015

Remerciement

Nous remercions le Seigneur tout puissant de nous avoir accordé la volonté et la patience dans l'accomplissement de ce travail à terme.

*Nous remercions vivement **Mr. LANEZ Touhami**, professeur à l'université Echahid Hamma Lakhdar EL OUED et directeur du laboratoire **VTRS** pour avoir dirigé ce travail ainsi que pour ses conseils, et pour avoir accepté de nous encadrer et de nous diriger, qu'il trouve ici l'expression de nos profondes gratitude.*

*Nos vifs remerciements vont aussi à **Mlle HALEM Noura** d'avoir coopérer avec nous dans la réalisation de ce travail parfaitement.*

*Nos sincères remerciements s'adressent au responsable de laboratoire **TLIBA Ali**, qui a toujours répondu présent pour aider nous dans notre travail.*

Nos remerciements vont encore au président et aux membres de jury qu'ont bien voulu nous honorer en acceptant de juger ce travail.

Enfin nos remerciements vont à tous ceux qu'ont contribués de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Sommaire

Sommaire

Remerciement

Dédicaces

Sommaire

Liste des figures & tableaux

Liste des symboles

Introduction générale 1

Chapitre I : Partie théorique.

I.1. Le gisement 2

I.2. Récupération de pétrole 2

I.2.1. Récupération secondaire de pétrole 2

I.3. L'injection d'eau 2

I.3.1. Le principe de l'injection d'eau 3

I.3.2. Conséquences liées à l'injection d'eau 4

I.4. Généralités sur la précipitation 5

I.4.1. Mécanisme de précipitation 5

I.5. Définition d'un dépôt 6

I.5.1 Origine des dépôts 6

I.5.2 La formation d'un dépôt 7

I.5.2.1. Etapes de formation de dépôts 7

I.5.2.2. Principaux types des dépôts 8

I.6. Conséquences de la formation des dépôts 9

I.7. Nature de l'interface électrode / électrolyte 10

I.7.1. Double couche électrochimique 10

I.8. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) 11

I.8.1. Définition 11

I.8.2. Principe 11

I.8.3. Représentations traditionnelles des données 13

I.8.4. Circuits électriques équivalents 14

I.8.4.1. Interprétation des diagrammes de Nyquist 14

Sommaire

I.9. Applications de la SIE	17
-----------------------------	----

Chapitre II: partie expérimentale.

II. 1. Introduction	18
II. 2. Montage électrochimique	18
II.3. Le diagramme de polarisation (Diagramme de Nyquist)	19
II. 4. Calcul d'épaisseur	22
II. 4. 1. Evaluation de l'épaisseur du précipité	22
II. 4. 2. Analogie électrique de l'interface métal/solution	22
II. 5. Calcul du Constant diélectrique mixte	26
II. 6. Calcul thermodynamique	32

Conclusion générale

Références bibliographie

Annexe

Résumé

*Liste des figures &
tableaux*

Liste des figures:

Chapitre I: Partie théorique

Figure I. 1 :	Coupe verticale d'un gisement.	2
Figure I. 2 :	L'injection d'eau dans un des puits du gisement.	3
Figure I. 3 :	Schéma d'un puits injecteur d'eau Albien	4
Figure I. 4 :	Schéma résume les étapes de formation d'un dépôt.	7
Figure I. 5 :	Les différents types de dépôts de sulfates.	9
Figure I. 6 :	Une conséquence de la formation des dépôts dans les conduites.	9
Figure I. 7 :	Variation de la densité d'électrons à la surface d'un métal.	10
Figure I. 8 :	Schéma d'une double couche à l'interface métal/solution à l'échelle microscopique.	11
Figure I. 9 :	Principe de la linéarisation d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale autour d'un point de fonctionnement.	12
Figure I. 10 :	Représentation de l'impédance dans le plan complexe (diagramme de Nyquist)	13
Figure I. 11 :	Représentation du module et de la phase de l'impédance en fonction de la fréquence (Diagramme de Bode) correspondant à une interface électrode/solution.	13
Figure I. 12 :	Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent.	15
Figure I. 13 :	Représentation, dans le plan de Nyquist dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie est le processus limitant la corrosion et circuit électrique équivalent.	16
Figure I. 14 :	Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une électrode poreuse et circuit électrique équivalent.	16
Figure I. 15 :	Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent.	17

Chapitre II: Partie expérimentale

Figure II. 1 : Le montage électrochimique utilisé.	18
Figure II. 2 : Photo de l'électrode d'acier XC70.	19
Figure II. 3 : Diagramme de Nyquist obtenues à la première expérience	20
Figure II. 4 : Zoom sur les courbes d'impédance dans la partie des hautes fréquences à différents temps d'immersion.	20
Figure II. 5 : Courbe de potentiel libre en fonction de temps d'immersion.	21
Figure II. 6 : L'évolution de l'épaisseur de la couche de précipité sur la surface de l'électrode de travail.	22
Figure II. 7 : La courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence à $t=0\text{min}$ d'immersion (échelle logarithmique)	25
Figure II. 8 : Variation de fraction volumique de CaCO_3 et fraction volumique de CaSO_4 en fonction du temps d'immersion.	28
Figure II. 9 : Variation de fraction volumique de H_2O et fraction volumique de CaCO_3 en fonction du temps d'immersion.	28
Figure II.10 : Diagramme de fraction volume de H_2O et fraction volume de CaSO_4 en fonction du temps d'immersion.	29
Figure II.11 : La constante diélectrique en fonction du temps d'immersion.	30
Figure II.12 : Longueur de pores de l'eau adsorbée et surface des pores de l'eau adsorbée en fonction du temps d'immersion.	31
Figure II.13 : Variation de l'épaisseur et la capacité en fonction du temps d'immersion.	32
Figure II.14 : Isotherme d'adsorption de Langmuir.	34
Figure II.15 : Diagramme de l'isotherme de BET.	36
Figure II.16 : Courbe de C_e et θ_e utilisé pour le calcul de ΔG	38
Figure II.17 : Diagramme de Nyquist obtenues à différents temps d'immersion pa.	39
Figure II.18 : Zoom sur les courbes d'impédance dans la partie des hautes fréquences à différents temps d'immersion à la deuxième expérience.	39
Figure II.19 : Corrélation entre l'épaisseur et le temps d'immersion.	40
Figure II.20: L'évolution de l'épaisseur de la couche de précipité sur la surface de l'électrode de travail.	41
Figure II.21 : La courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence à $t_0=0\text{jour}$ d'immersion (échelle logarithmique).	41

Figure II.22 : Variation de fraction volumique de CaCO_3 et fraction volumique de CaSO_4 en fonction du temps d'immersion.	42
Figure II.23 : Variation de fraction volumique de H_2O et fraction volumique de CaCO_3 en fonction du temps d'immersion.	43
Figure II.24 : Diagramme de fraction volume de H_2O et fraction volume de CaSO_4 en fonction du temps d'immersion.	43
Figure II.25 : Diagramme de la capacité et du constant diélectrique en fonction du temps d'immersion	44
Figure II.26 : Diagramme de la capacité et du constant diélectrique en fonction du temps d'immersion.	44
Figure II.27 : Longueur de pores de l'eau adsorbée et surface des pores de l'eau adsorbée en fonction du temps d'immersion.	45
Figure II.28 : Variation de l'épaisseur et la capacité en fonction du temps d'immersion.	46
Figure II.29 : Isotherme d'adsorption de Langmuir.	47
Figure II.30 : Diagramme de l'isotherme de BET.	48
Figure II.31 : Courbe de C_e et θ_e utilisé pour le calcul de ΔG .	49

Liste des tableaux

Chapitre I: Partie théorique

Tableau I. 1 : L'origine des dépôts.	6
Tableau I. 2 : Impédances des composants électriques élémentaires.	14

Chapitre II: Partie expérimentale

Tableau II. 1 : Paramètres électrochimiques tirés de SIE.	21
Tableau II. 2 : Les différents paramètres obtenus du diagramme de Z imaginaire en fonction de la fréquence à différents temps d'immersion	25
Tableau II. 3 : Fraction volumique de l'eau CaCO_3 et CaSO_4 .	27
Tableau II. 4 : L'évolution de la constante diélectrique des phases du précipité en fonction du temps	29
Tableau II. 5 : Valeurs de la surface des pores des molécules d'eau adsorbées sur la surface du précipité	30
Tableau II. 6 : Diamètre du précipité calculé à partir $\varepsilon = 5.6$ et précipité mixte	31
Tableau II. 7 : Paramètre de la relation de Langmuir.	33
Tableau II. 8 : Paramètre de l'isotherme de BET.	36
Tableau II. 9 : Valeur de C_e et Θ_e utilisé pour le calcul de ΔG .	37
Tableau II. 10: Valeurs des fonctions thermodynamique d'adsorption d'eau sur le précipité	38
Tableau II. 11: Paramètres électrochimiques tirés de SIE.	40
Tableau II. 12: Les différents paramètres obtenus du diagramme de Z imaginaire en fonction de la fréquence à différents temps d'immersion.	42
Tableau II. 13: Fraction volumique de l'eau CaCO_3 et CaSO_4 .	42
Tableau II. 14: L'évolution de la constante diélectrique des phases du précipité en fonction du temps.	44
Tableau II. 15: Valeurs de la surface des pores des molécules d'eau adsorbées sur la surface du précipité.	45
Tableau II. 16: Diamètre du précipité calculé à partir $\varepsilon = 5.6$ et précipité mixte	45
Tableau II. 17: Paramètre de la relation de Langmuir.	46
Tableau II. 18: Valeurs des fonctions thermodynamique d'adsorption d'eau sur le précipité de la relation de Langmuir	47
Tableau II. 19: Paramètre de l'isotherme de BET.	47

Tableau II. 20: Valeurs des fonctions thermodynamique d'adsorption d'eau sur le précipité de la relation de BET	48
Tableau II. 21: Valeur de C_e et Θ_e utilisé pour le calcul de ΔG .	48
Tableau II. 22: Valeurs des fonctions thermodynamique d'adsorption d'eau sur le précipité de la relation.	49

Liste des symboles

Liste des symboles

Symbole	Signification
C_{dc}	Capacité de double couche
ϕ_e	Fraction de volume d'eau absorbée.
ΔH_{ads}^0	L'enthalpie d'adsorption.
ΔG_{ads}^0	L'enthalpie libre d'absorption des molécules d'eau sur la surface du précipité.
ΔS_{ads}^0	L'entropie d'absorption
C_{Psel}	Concentration du sel à l'équilibre thermodynamique.
C_{Sel}	Concentration du sel à $t = 0$;
M_e	Respectivement la masse molaire.
Q_{ads}	La chaleur d'adsorption.
θ_e	La Fraction recouverte de la surface de l'électrode par les molécules d'eau.
θ_0	Capacité maximale d'adsorption.
$\emptyset$	Degré de sursaturation;
$ \Delta E $	Désigne l'amplitude.
BET	Brunauer–Emmett–Teller.
C	Capacité.
C_{dc}	Capacité de Helmholtz
C_e	La concentration des molécules d'eau adsorbées
C_f	Capacité de film.
$C_{M/pré}$	Capacité de l'interface métal/précipité
CPE	Constant Phase Element.
$C_{pré}$	Capacité de la couche du précipité
C_s	Concentration de saturation.
d	L'épaisseur de la couche du précipité ;
E	Potentiel
E_0	Potentiel standard
ε	Constante diélectrique du sulfate de calcium (5.6) ;
ε_0	Permittivité du vide
F	Fréquence
Im(Z)	Partie imaginaire l'impédance
j	Unité imaginaire
K_{ads}	Constante de Langmuir
Ki	Produit d'activité ionique.
Ks	Constante numérique qui décrit la condition d'équilibre.
L	Inductance.
R	Constantes des gaz parfaits
R	Résistance.
R_e	Résistance de l'électrode
Re(Z)	Partie réelle de l'impédance
R_{pore}	Résistance de pores.
R_{tc}	Résistance de transfert de charge
S	Surface exposée
SIE	La spectroscopie Impédance Electrochimique.
T	Température

t	Temps
W	Une Impédance de Warburg.
$Z(\omega)$	L'impédance
$Z_{Im}(\omega)$	Orthonormé la partie imaginaire de l'impédance.
$Z_{Re}(\omega)$	Fonction de la partie réelle de l'impédance.
Z_w	Impédance de Warburg
P	Masse volumique de l'eau.
ΔE	Différence du potentiel
ΔI	Différence du courant
ε	Permittivité relative du revêtement
σ	Coefficient de Warburg
φ	Déphasage

Introduction générale

Introduction générale

Les installations de production pétrolières et de traitement des hydrocarbures de la région *Ourhoud* souffrent de problème de précipitation au niveau de la canalisation des eaux usées des puits d'injection dans le processus de récupération de brut en tant que ce phénomène est provoqué par l'incompatibilité de deux eaux, par réaction entre les espèces contenus dans les eaux d'injections (SO_4^{2-}) et les eaux du gisement (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}) qui donnent des matériaux insolubles ($CaSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$), alors que ce phénomène étendue à toutes les unités. Dans lesquelles l'installation pose plusieurs problèmes:

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.

Dans le cadre des travaux de recherche, on propose qui à cette étude pour le but de mesurer la masse d'eau adsorbée lors de la précipitation du sulfate de calcium. Les techniques utilisées sont purement électrochimiques basées sur la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Ce mémoire est divisé en deux chapitres:

- Le premier chapitre c'est une partie théorique bibliographie et généralité sur le phénomène étudié.
- Le deuxième chapitre qui est constitué la partie expérimentale dans laquelle nous avons présentons les résultats de calculs de: l'épaisseur du précipité de sulfate de calcium formé sur l'acier XC70, la constant diélectrique mixte et les calculs thermodynamique d'adsorption des molécules d'eau sur la surface de précipité.
- On finit par une conclusion qui résume l'essentiel des résultats de recherche menées tout long de la préparation de ce mémoire.

Chapitre I :
Partie théorique

I.1. Le gisement:

Un réservoir est une formation du sous-sol, poreuse et perméable, renfermant une accumulation naturelle, individuelle et séparée, d'hydrocarbure (huile et gaz), limitée par une barrière de roche imperméable et souvent par une barrière aquifère, et qui est caractérisée par un système de pression naturelle unique, la figure (I.1). [1]

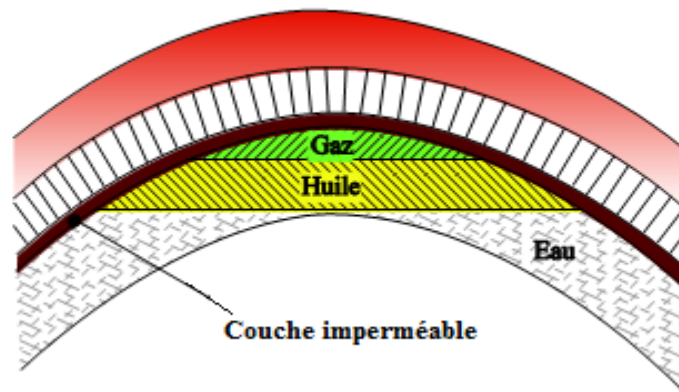


Figure I.1 : Coupe verticale d'un gisement.

I.2. Récupération de pétrole:

I.2.1. Récupération secondaire de pétrole:

La méthode secondaire de récupération assistée la plus courante consiste à envoyer de l'eau dans un réservoir afin de chasser le pétrole vers les puits de production. L'injection est réglée afin de maintenir une progression égale de l'eau dans le gisement jusqu'au puits de production. Une partie de l'eau utilisée est de l'eau salée extraite du pétrole brut. [2]

I.3. L'injection d'eau:

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.[3]

L'injection d'eau c'est la plus ancienne utilisable méthode dans la procédés de récupération pétrolières qui peut s'effectuer au de là ou en bordure du contour de la couche pétrolifère ou bien directement dans les gisements de pétrole. [4]

I.3.1. Le principe de l'injection d'eau:

L'injection d'eau dans un des puits du gisement permet de maintenir la pression d'ensemble voire de l'augmenter. Dans certains gisements, l'injection d'eau peut accroître la production de près de 60% ou plus. L'eau une fois injectée, étant un peu plus dense que l'huile (pétrole) une fois mélangée, ce mélange remonte automatiquement.

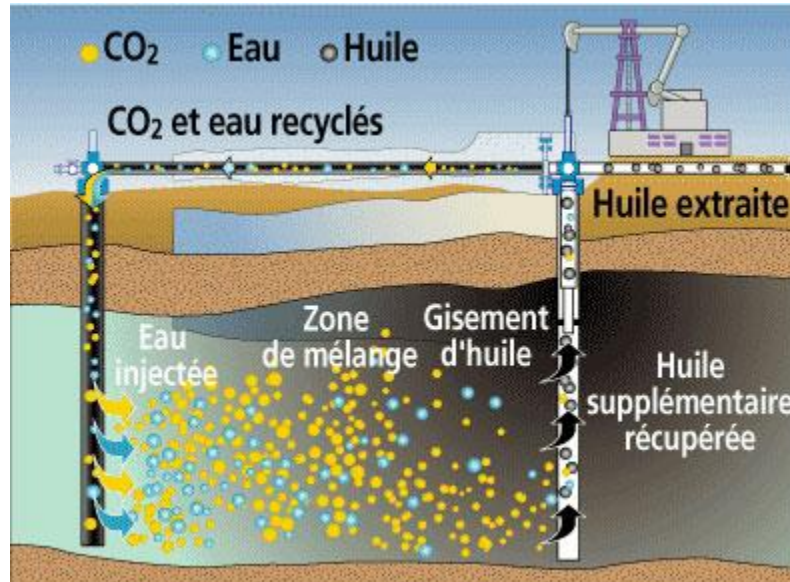


Figure I.2: L'injection d'eau dans un des puits du gisement.

Il existe 3 types d'eau pouvant être injectés. Il y a tout d'abord :

- ❖ Les eaux de surfaces (mer, lac...) Ces eaux sont très accessibles et sont disponibles en grandes quantités mais par contre elles ont l'inconvénient d'être corrosives (saturées en dioxygène) et sont le plus souvent chargées de matières en suspension (bactéries, algues...).
- ❖ Nappes d'eau de faible profondeur (quelque dizaines de mètre)

Elles ont une teneur en dioxygène faible voire nulle, donc elles sont peu corrosives.

Elles ont également une très faible teneur de matières en suspension mais par contre l'exploitation de nappes peu profondes peut causer un entrainement de sables ou d'argiles en formation. Il peut par contre y avoir une présence d'argile gonflante. (Argile qui gonfle en présence d'eau).

- ❖ Les acquièrès profondes (profondeur en centaines voire milliers de mètres)

Teneur en dioxygène quasi-nulle, teneur de matières en suspension très faible.

Mais ces eaux sont incompatibles avec d'autres eaux suivant la nature des sels contenus. [5]

Un puits injecteur d'eau est initialement un puits producteur de pétrole transformé en puits injecteurs suite à la chute de son potentiel de production. Le puits injecteur généralement sa profondeur atteint le gisement (3000 à 4000 m) afin de permettre le balayage de la zone productrice de pétrole. [6]

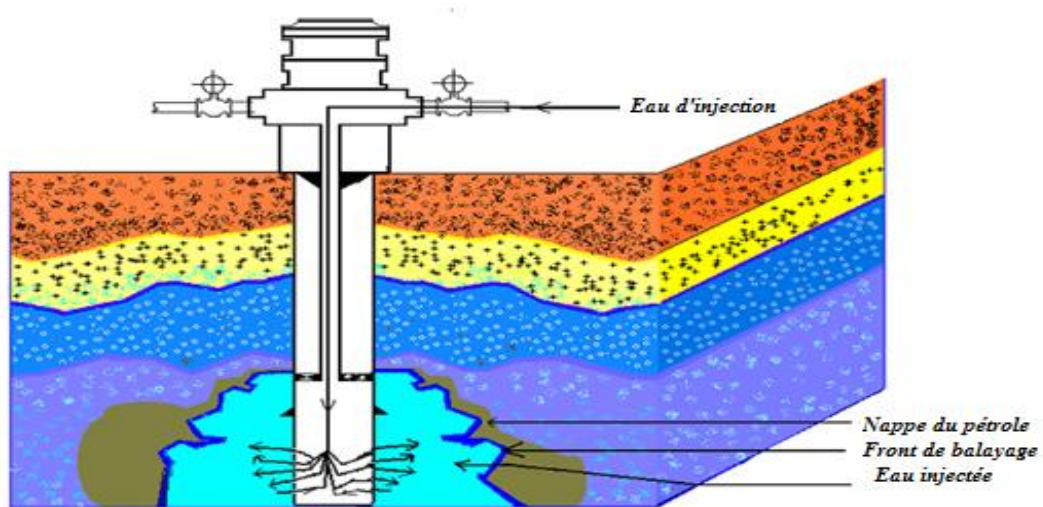


Figure I.3 : Schéma d'un puits injecteur d'eau Albien.

I.3.2. Conséquences liées à l'injection d'eau :

L'injection de causent de nombreux problèmes parmi eux:

- a. La corrosion ; qui peut causer une dégradation du matériau et réduit sa durée de vie.
- b. Les dépôts; pour inconvénients suivants:
 - Isolés qui freinent les échangeurs thermiques.
 - Réduction de la section de passage, alors faire une réduction du débit d'eau ou augmentation des pertes de charge.
 - Colmatage de la roche constituant le réservoir pétrolier.
 - Possibilité de corrosion sous le tartre. [4]

I.4. Généralités sur la précipitation:

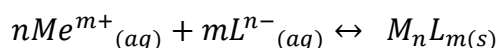
La précipitation est considérée comme le phénomène le plus important, après l'adsorption, parmi l'ensemble des processus de rétention des métaux lourds par les particules solides. Elle conduit à la formation d'une phase tridimensionnelle. [7]

Pour une faible concentration en cations adsorbés, l'adsorption est le mécanisme prédominant. Lorsque la concentration en cations adsorbés augmente, la concentration de complexe de surface et la fraction molaire de précipité de surface augmentent jusqu'à ce que les sites de surface soient saturés. La précipitation de surface devient alors le mécanisme de fixation prépondérant. La Contribution de la précipitation de surface à l'ensemble des modes de fixation augmente quand le rapport (particules adsorbées / sites d'adsorption) augmente. [8]

La précipitation peut être aussi définie, comme une cristallisation rapide, caractérisée par des écarts très élevés entre solubilité et concentrations mises en jeu. La précipitation peut aussi être considérée comme la production par réaction chimique, d'une espèce peu soluble dans le solvant où se produit la réaction. [9]

I.4.1. Mécanisme de précipitation:

La précipitation, l'inverse de la dissolution, correspond au passage d'une espèce de l'état dissous à l'état solide selon l'équilibre général [8]:



Cet équilibre de précipitation est régi par une constante d'équilibre thermodynamique **Ks**, appelée produit de solubilité.

Dans le cas de la précipitation d'une espèce M_nL_m il s'exprime sous la forme :

$$K_s = |Me^{m+}|^n |L^{n-}|^m$$

Où $|Me^{m+}|$ et $|L^{n-}|$ représentent les activités des espèces dans la phase liquide et n et m leurs coefficients stœchiométriques respectifs.

Le produit de solubilité **Ks** est la constante numérique qui décrit la condition d'équilibre d'une solution saturée par un soluté peu soluble. En d'autres termes **Ks** est la valeur à saturation du produit des ions ou produit d'activité ionique **Ki**. Pour définir l'état de la solution, on introduit

le produit d'activité ionique Ω , tel que:

$$\Omega = \frac{K_i}{K_s}$$

$\Omega > 1$: La solution est dite sursaturée.

$\Omega < 1$: La solution est sous – saturée.[7]

I.5. Définition d'un dépôt:

Le dépôt est un phénomène d'adhésion simple ou de précipitation sur les parois parce que les eaux des gisements pétrolifères sont généralement très chargées en sels et voir même saturées. Alors la concentration de sel dans ces eaux s'élève sur la limite de solubilité, ça se dépose sous la forme de dépôt. [4][9]

I.5.1. Origine des dépôts:

Les dépôts sont d'origine naturelle et artificielle, sont rassemblés dans le tableau I.1 suivant :

Tableau I.1: L'origine des dépôts [3].

	<i>Dépôts d'origine naturelle</i>	<i>Dépôts d'origine artificielle</i>
<i>Provenant de l'eau</i>	Vase; Boue; Matière organique naturelle; Minéraux dessous; Organismes micro et macro-biologiques	Particules entraînées après passage de l'eau dans le clarificateur; Polluants; Phosphates; Détergent.
<i>Provenant de l'air</i>	Gaz; Poussière et poussière de sol; Matières organiques (végétation); Organismes microbologique.	Gaz organique; Hydrogène sulfuré; Anhydride sulfureux (SO ₂); Gaz carbonique (CO ₂); Ammoniac (NH ₃).
<i>Provenant du système</i>		Produits de corrosion Inhibiteurs de corrosion et leurs réactifs Produits d'érosion Autres produits de traitement chimiques

I.5.2 La formation d'un dépôt

I.5.2.1. Etapes de formation de dépôts

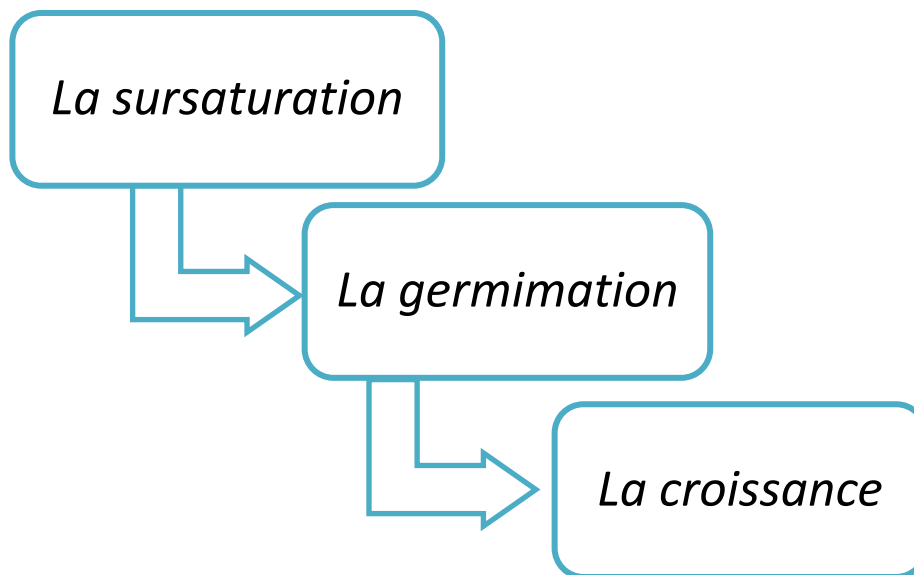


Figure I.4: schéma résume les étapes de formation d'un dépôt.

La figure I.4 représente les étapes principales pour obtenir les dépôts qui sont comme suite:

- **Sursaturations** : Le produit de solubilité est caractéristique du sel et des conditions thermodynamiques; toute variation de ces derniers fera aussi varier le produit de solubilité et provoquera donc des précipitations. Pour amorcer un début de germination, il est nécessaire de dépasser le produit de solubilité. Ce dépassement est caractérisé par le degré de saturation défini comme suit:

$$\emptyset = C_{Sel}/C_{PSel}$$

$\emptyset$: Degré de sursaturation;

C_{Sel} : Concentration du sel à $t = 0$;

C_{PSel} : Concentration du sel à l'équilibre thermodynamique.

- **La germination** : c'est la période nécessaire pour regrouper des ions ou des molécules à l'intérieur d'un espace supposé sphérique caractérisé par un rayon. [10]
 1. nucléation primaire : l'apparition des cristaux de la phase considérée dans une solution qui en était dépourvue. La nucléation primaire se divise également en deux types : homogène et hétérogène

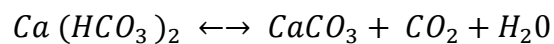
2. nucléation secondaire : la nucléation secondaire, où les nouveaux germes proviennent de cristaux de la même phase, existant déjà dans la solution.

- **Croissance du cristal:** lorsque les grains de cristal apparaissent, deux facteurs interviennent :
 - La fréquence avec laquelle de nouveaux ions arrivent à la surface du cristal déjà formé, cette fréquence est d'autant plus grande que leur concentration dans la solution est grande.
 - La vitesse avec laquelle les ions s'ordonnent dans le réseau cristallin. Si le premier facteur est prépondérant, les grains de précipité grossiront sous ordre, et l'on obtiendra des cristaux très irréguliers présentant des cavités et donc une plus grande surface (cristaux poreux).

I.5.2.2. Principaux types des dépôts:

a. Chlorure de sodium: Les dépôts de NaCl sont les moins gênants pour les producteurs car une simple injection d'eau douce empêche la formation de ses dépôts.

b. 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 important, on aura recours à l'utilisation de produits anti-dépôts. [3;9]

c. 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.



a



b



c

Figure I.5: Les différents types de dépôts de sulfates.

- a. Sulfate de calcium (CaSO_4)
- b. Sulfate de strontium (SrSO_4)
- c. Sulfate de baryum (BaSO_4)

I.6. Conséquences de la formation des dépôts:

En général les dépôts de sels provoquent, au niveau des équipements des unités de traitement du brut 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 inconvénients suivants :

- Bouchage des échangeurs de chaleur. (Figure I.6)
- La corrosion. [3,9]



Figure I.6: Une conséquence de la formation des dépôts dans les conduites.

I.7. Nature de l'interface électrode / électrolyte:

L'électrode métallique est un cristal conducteur d'électricité qui peut être représentée dans la théorie des bandes par le modèle des électrons presque libres, dans lequel le métal est vu comme un composé d'ions positifs occupant les positions du réseau et d'électrons mobiles qui se comportent comme un gaz. L'ensemble du cristal est électriquement neutre, autrement dit le nombre de charges positives et négatives est identique. Malgré leurs énergies cinétiques, les électrons ne peuvent s'éloigner à plus de 2nm du cristal, car les charges positives exercent une force d'attraction. [11]

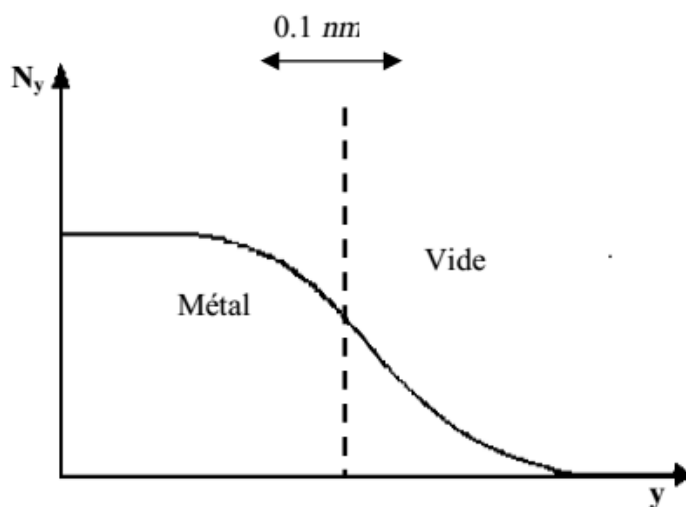


Figure I.7: Variation de la densité d'électrons à la surface d'un métal.

La Figure (I.7) représente la distribution des électrons à la surface du métal dans le vide. [11]

I.7.1. Double couche électrochimique:

Pendant la dissolution du fer, les électrons en excès à la surface du métal y produisent une charge négative. Les ions positifs sont solvates et organisés dans une couche externe à la surface métallique de sorte que l'ensemble constitué par cette surface et la couche extérieur devient, globalement, électriquement neutre, c'est ce que l'on appelle la double couche, en simplifiant, il est possible d'assimiler le système à un condensateur plan (figure.I.8).

On accède à la valeur de sa capacité par des mesures d'impédance électrochimique. Plus loin dans la solution, la charge électrique devient nulle, puisque le nombre d'espèces positives et négatives devient statistiquement égal. Il existe donc une différence de potentiel électrique entre la surface du métal et le milieu électrolytique mais celles-ci n'est pas accessible directement et

cette difficulté de mesure a été contournée par l'association de deux électrodes, dont l'une sert de référence. [6]

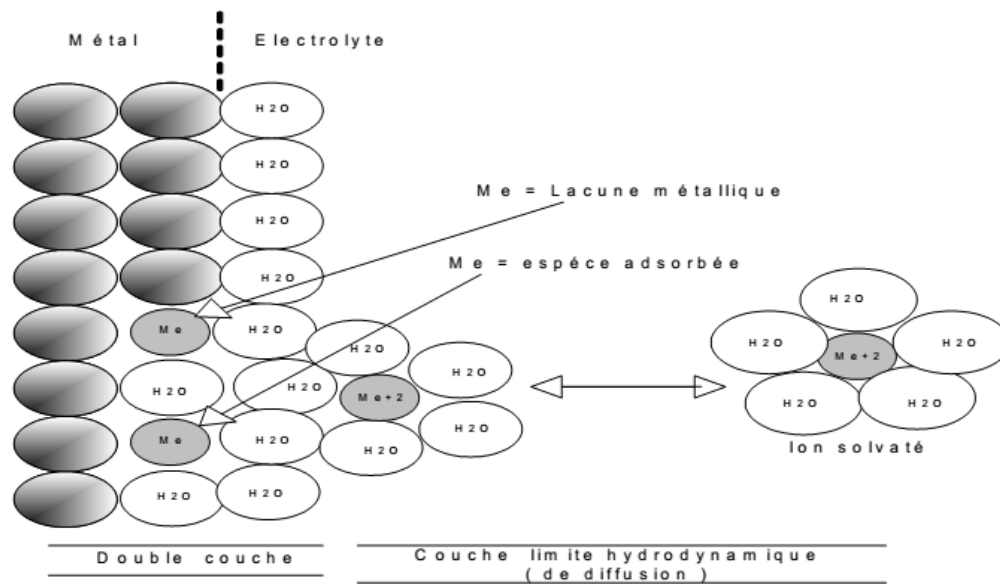


Figure I.8: Schéma d'une double couche à l'interface métal/solution à l'échelle microscopique.

I.8. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE):

I.8.1. Définition:

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique est une méthode transitoire qui permet de séparer théoriquement les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface métal/solution, ainsi que celle de l'électrolyte compris dans l'espace inter-électrodes. [12]

I.8.2. Principe:

La spectroscopie d'impédance électrochimique repose sur la mesure d'une fonction de transfert dans une large gamme de fréquences suite à la perturbation du système étudié. [13]

Cette méthode consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel (ΔE) fonction de la fréquence (f).

$$\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t)$$

Ici $|\Delta E|$ désigne l'amplitude, et $\omega = 2\pi f$ la pulsation. Un signal d'excitation de faible amplitude permet de rester sur un domaine pseudo linéaire. La perturbation sinusoïdale du

potentiel induit un courant sinusoïdal ΔI , superposé au courant stationnaire, et déphasé d'un angle φ par rapport au potentiel.

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi)$$

Quand on trace ces deux signaux par l'intermédiaire d'un enregistreur X-Y, on obtient un cycle de Lissajous (figure I.9).[11]

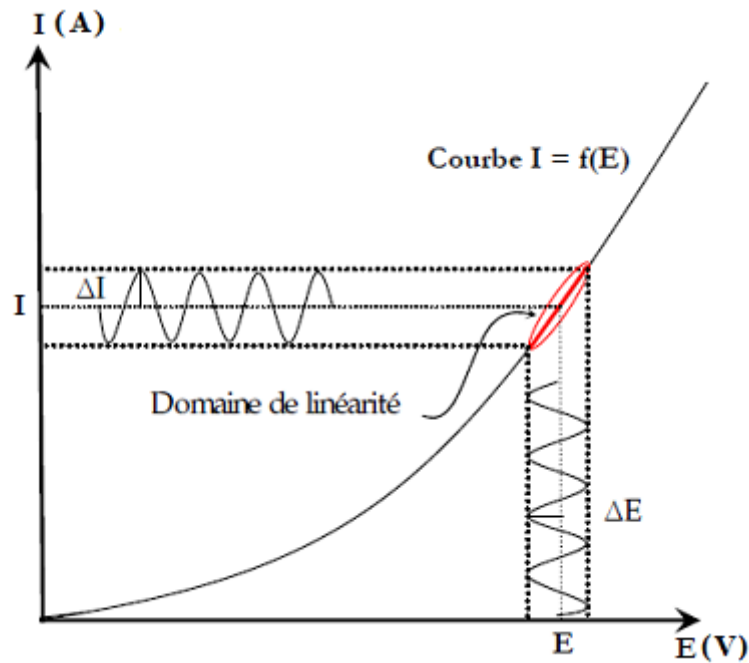


Figure I.9: Principe de la linéarisation d'un système électrochimique non linéaire soumis à une perturbation sinusoïdale autour d'un point de fonctionnement.

L'impédance $Z(\omega)$ du système est le rapport entre la tension sinusoïdale imposée et le courant résultant, et peut être définie par un nombre complexe :

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{|\Delta E|e^{j\omega t}}{|\Delta I|e^{j(\omega t - \varphi)}} = |Z|e^{j\varphi} = |Z| \cos \varphi + j|Z| \sin \varphi$$

$Z(\omega)$ peut ainsi être représenté en coordonnées polaires par son module $|Z|$ et sa phase φ (diagramme de Bode) ou en coordonnées cartésiennes par sa partie réelle et sa partie imaginaire (diagramme de Nyquist,...).[14]

I.8.3. Représentations traditionnelles des données:

Deux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique sont comme suite:

La représentation de Nyquist: consiste à porter sur un repère orthonormé la partie imaginaire de l'impédance $-Z_{\text{Im}}(\omega)$ en fonction de la partie réelle de l'impédance $Z_{\text{Re}}(\omega)$ pour les différentes fréquences.

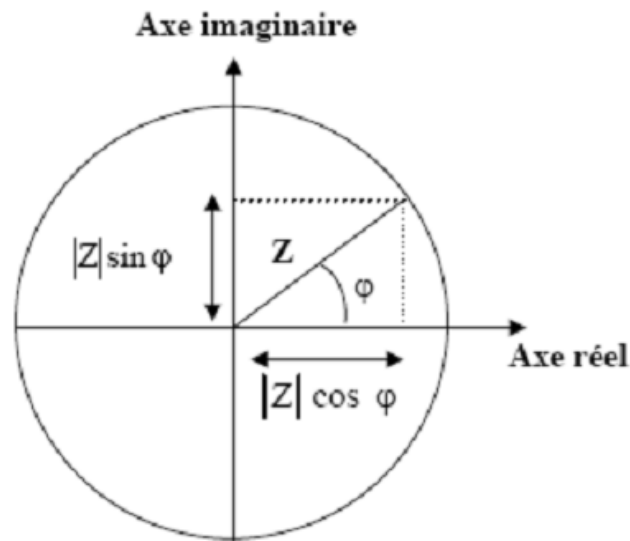


Figure I.10 : Représentation de l'impédance dans le plan complexe (diagramme de Nyquist)

La représentation de Bode: comprend deux graphiques où sont portés le module $|Z|$ et la phase φ de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence.

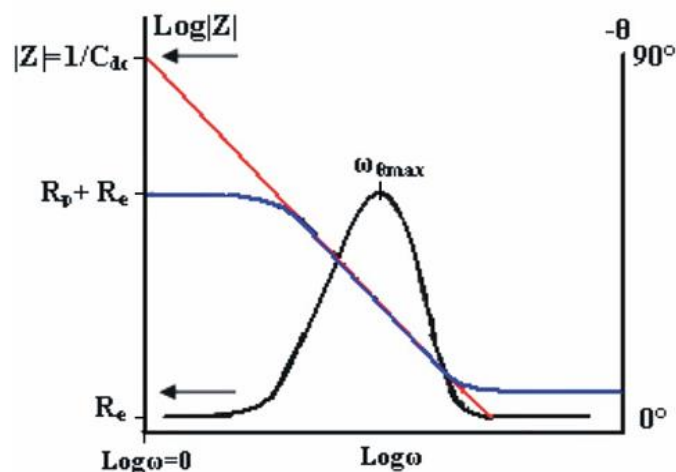


Figure I.11 : Représentation du module et de la phase de l'impédance en fonction de la fréquence (Diagramme de Bode) correspondant à une interface électrode/solution.

Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différentes mais restent complémentaires. La représentation de Bode sera préférée lorsque des informations observées à haute fréquence sont masquées par la représentation de Nyquist. A l'inverse, l'identification de certains phénomènes caractéristiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sera facilitée par la représentation de Nyquist. [13]

I.8.4. Circuits électriques équivalents:

L'impédance d'un système électrochimique, quel qu'il soit, peut être assimilée par analogie à une impédance électrique. Chaque phénomène physico-chimique se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte peut être modélisé par un composant électrique (résistance, condensateur, bobine) placé en série ou en parallèle avec d'autres composants, constituant un circuit électrique équivalent. Ces circuits permettent d'ajuster les spectres d'impédance expérimentaux et d'extraire les paramètres (résistance R , capacité C , inductance L) associés aux phénomènes physico-chimiques (tableau I.1). L'analyse de ces paramètres électriques est particulièrement utile dans la compréhension du système étudié et de son évolution avec le temps. [13]

Tableau I.2 : Impédances des composants électriques élémentaires.

Composant électronique	Impédance	Unité
Résistance R	R	$[\Omega \cdot cm^{-2}]$
Capacité C	$\frac{1}{j\omega C}$	$[F \cdot cm^{-2}]$
Elément à Phase Constante (CPE) Q	$\frac{1}{Q} (j\omega)^{-n}$	$[\Omega^{-1} \cdot s^n \cdot cm^{-2}]$
Inductance L	$jL\omega$	$[H \cdot cm^{-2}]$

I.8.4.1. Interprétation des diagrammes de Nyquist:

- **Transfert de charge:**

La plupart des modèles définissant l'interface électrolyte/électrode considèrent que le courant faradique I_F et le courant de charge de la double couche I_C peuvent être dissociés dans l'expression globale du courant I traversant le système, soit :

$$I = I_F + I_C \quad (I.1)$$

L'interface peut être représentée, dans le cas de perturbations de faibles amplitudes, par un arc de cercle dans le plan de Nyquist, et être modélisée par un circuit électrique équivalent, dit de Randles (figure I.12).

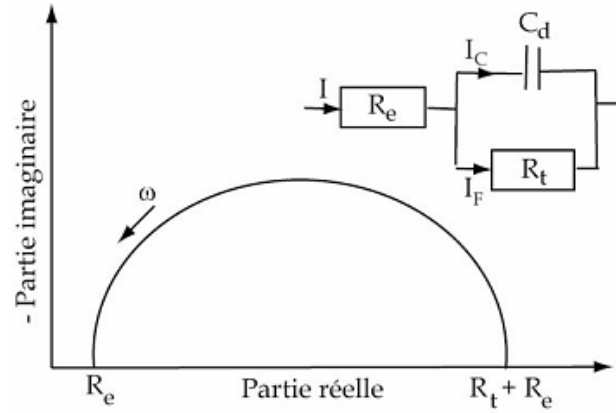


Figure I.12 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent.

La résistance R_e du circuit de Randles correspond à la résistance de l'électrolyte de conductivité finie. Dans le milieu d'étude choisi, la concentration en ions sulfate est suffisamment importante pour assurer une bonne conductivité de l'électrolyte et ainsi obtenir une valeur de R_e faible. Sur le diagramme de Nyquist, lorsque la fréquence tend vers l'infini ($\omega \rightarrow \infty$), la valeur de l'impédance totale du système correspond uniquement à la résistance de l'électrolyte. Le phénomène de charge de l'interface électrode/solution provoque l'apparition d'un courant capacitif (représenté par la capacité notée C_d). La résistance de transfert de charges R_t est, quant à elle, traversée par le courant faradique. En absence de toute autre réaction que le transfert électronique, R_t est identifiée à la résistance de transfert de charge.

- **Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie:**

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_ω , 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 [4]:

$$Z_\omega = (1 - j)\sigma 2\pi f_c^{-1/2} \quad 1.2$$

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)

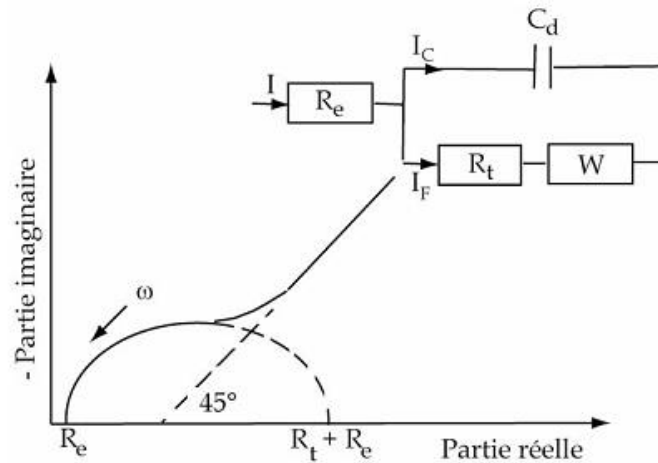


Figure I. 13 : Représentation, dans le plan de Nyquist dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie est le processus limitant la corrosion et circuit électrique équivalent.

- **Electrode poreuse**

Lorsque la couche formée à l'interface métal/électrolyte est poreuse, la diffusion à travers cette dernière peut être le processus limitant. Dans ce cas, le diagramme d'impédance représenté dans le plan de Nyquist présente une droite de diffusion en hautes fréquences, qui forme un angle de $22,5^\circ$ avec l'axe des abscisses (figure II.14).[14]

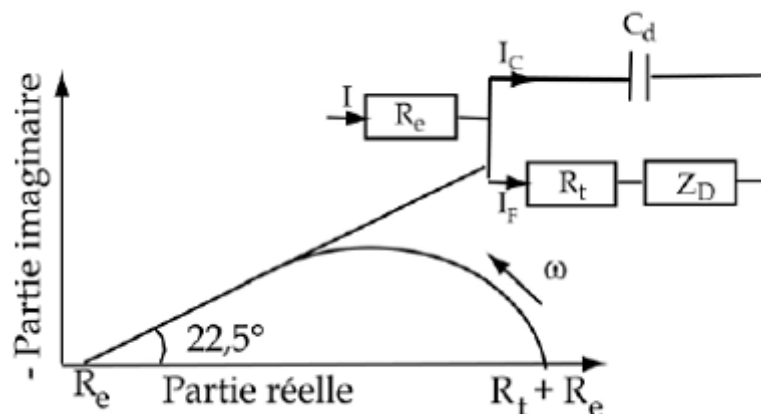


Figure I.14 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une électrode poreuse et circuit électrique équivalent.

- **Etape d'adsorption:**

Dans les processus de corrosion, une étape intermédiaire d'adsorption d'une espèce peut avoir lieu à l'électrode. Celle-ci se manifeste sur le diagramme d'impédance, représenté dans le plan de Nyquist, par une boucle inductive (figure II.13). Elle est modélisée par une résistance R et une inductance L en parallèle avec le circuit de Randles.

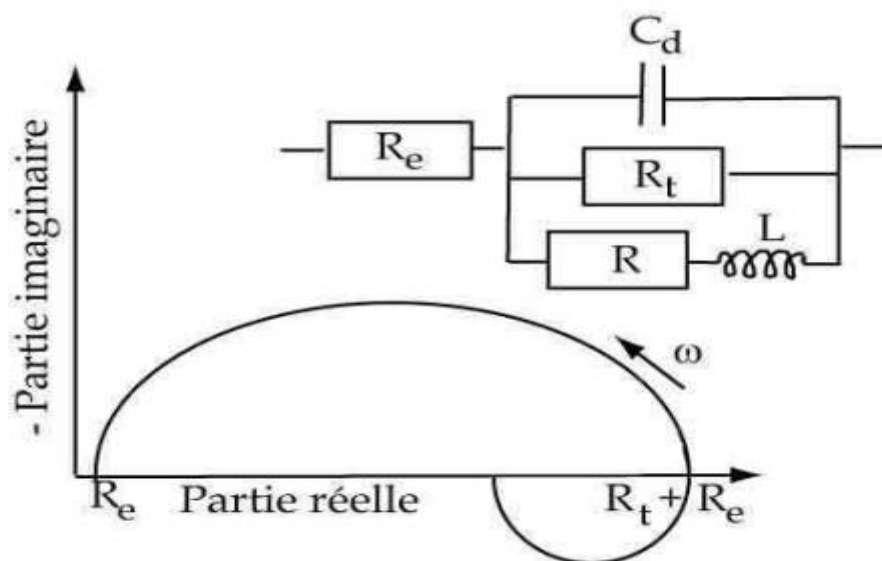


Figure I.15 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent.

Les processus lents, par exemple la diffusion, sont représentés en basses fréquences. Ainsi, une boucle inductive présente en basses fréquences signifie que le processus d'adsorption est limité par la diffusion. [15]

I.9. Applications de la SIE

La spectroscopie d'impédance électrochimique est 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)[3].

Chapitre II :
Partie expérimentale

II. 1. Introduction:

Dans ce chapitre nous étudions le phénomène de précipitation sur la surface d'électrode de travail à la face verticale. Les expériences d'impédancemétrie électrochimique ont été réalisées au niveau de laboratoire de valorisation et technologie des ressources sahariennes, les logiciels: Volta Master4, Excel et Origin pro8 sont utilisés respectivement pour l'acquisition des données, les calculs et le tracé des courbes.

II. 2. Montage électrochimique :

Le montage électrochimique utilisé est constitué de trois principales parties figure (II.1)

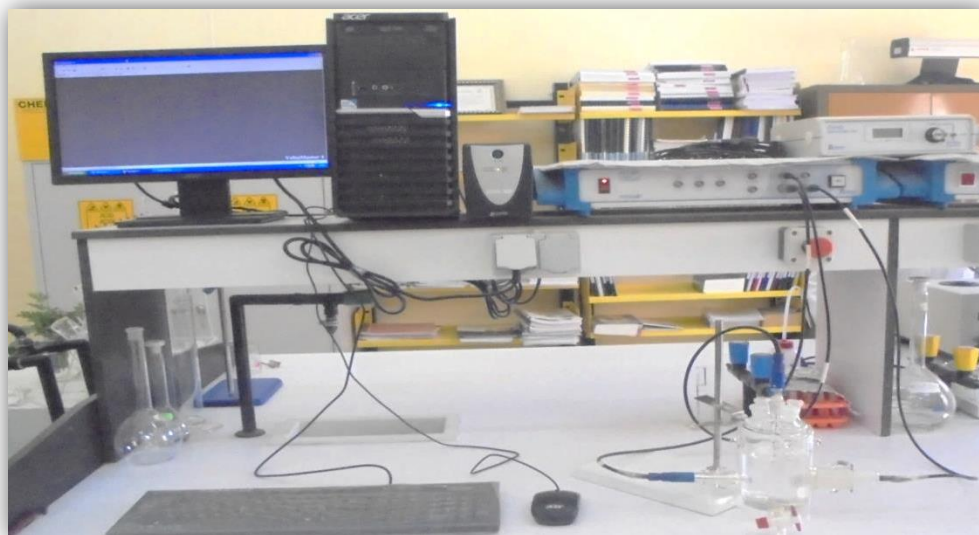


Figure II.1: Le montage électrochimique utilisé.

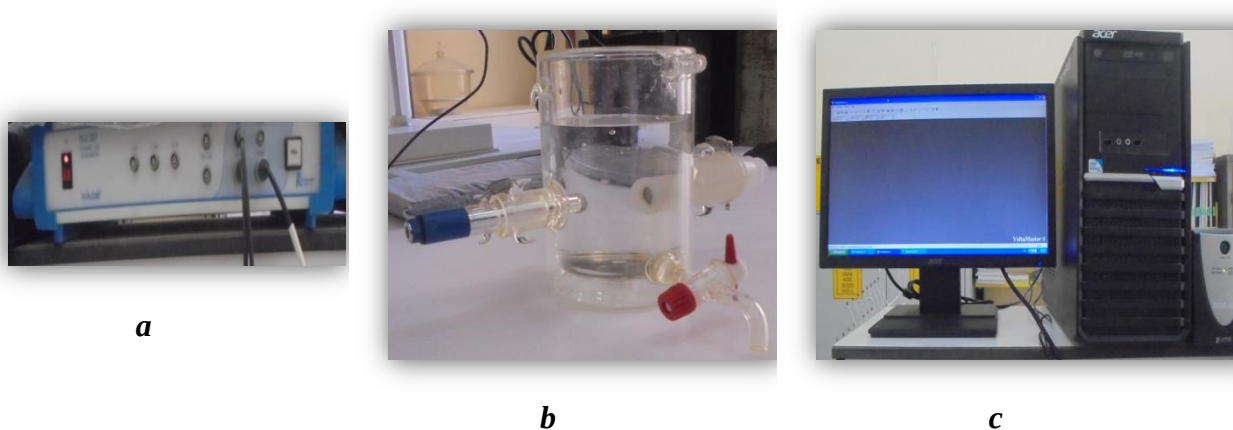


Figure II.2: Les principales parties du montage électrochimique utilisé.

- a. Un potentiostat.
- b. Une Cellule à trois électrodes : une électrode auxiliaire, une électrode de référence et une électrode de travail.
 - ❖ Notre milieu d'étude est une solution en proportion volumique égales 50% d'eau d'Albien et 50% d'eau de Gisement.
 - ❖ L'électrode de travail utilisée est un acier carbonique XC70 (figure II.2) est découpée dans un atelier de tour à métaux sous forme de cylindre.

L'électrode de travail doit être bien séchée, polie par un papier abrasif pour prendre l'aspect d'un miroir.

La surface de cette électrode utilisée est 1cm^2 .



Figure II.3: Photo de l'électrode d'acier XC70.

- c. Microordinateur avec le programme de Voltamaster 4: Ce programme nous permet d'obtenir les paramètres que nous avons besoin pour calculer l'épaisseur du précipité.

II.3. Le diagramme de polarisation (Diagramme de Nyquist):

Le diagramme de Nyquist est la représentation la plus immédiate de la fonction complexe réponse harmonique: on reporte dans le plan la partie réelle selon l'axe horizontal et la partie imaginaire selon l'axe vertical. La figure II.3 représente la totalité des courbes d'impédances obtenues à partir des courbes de Z imaginaire en fonction Z réel à différents temps d'immersion de l'électrode de travail dans le milieu d'étude.

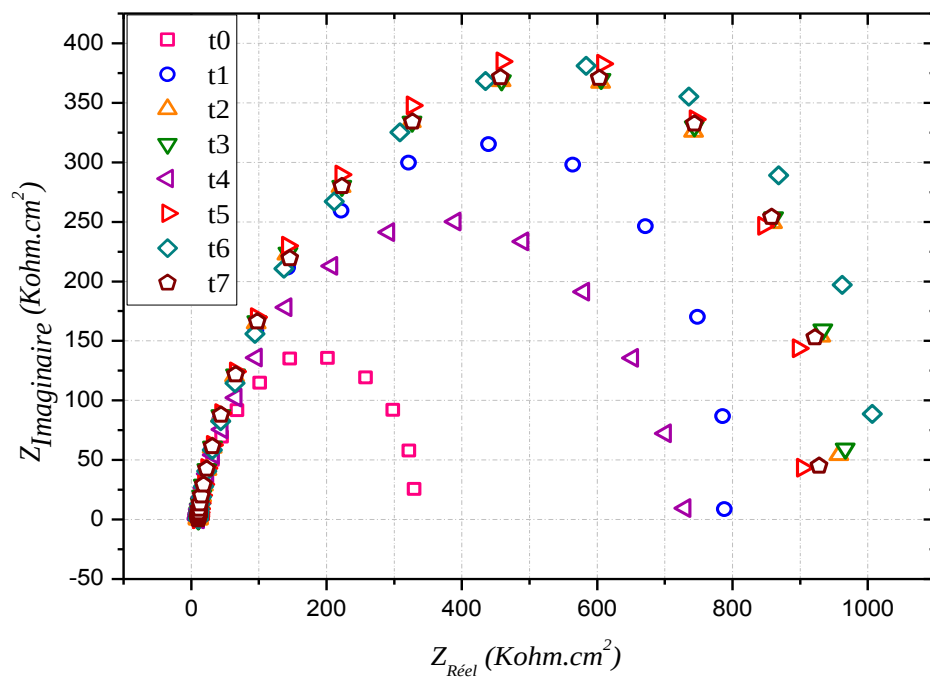


Figure II.4: Diagramme de Nyquist obtenues pour l'acier XC70 en fonction à la tempe d'immersion.

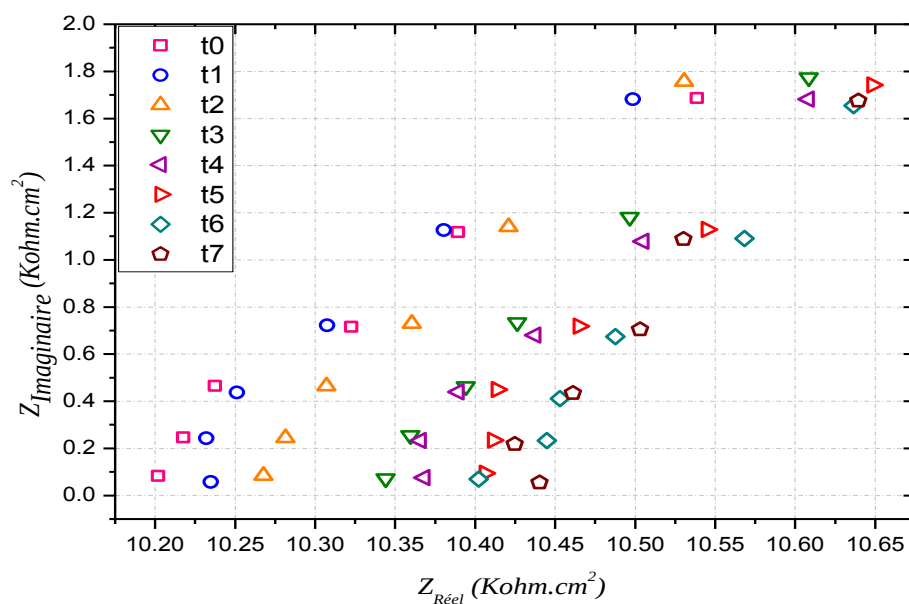


Figure II.5: Zoom sur les courbes d'impédance dans la partie des hautes fréquences à différents temps d'immersion.

Tableau II. 1: Paramètres électrochimiques tirés de SIE.

t(min)	E_{éq}(mV)	R_s(Ω. cm²)	R_{tc}(Ω. cm²)	C_{dc}(μF.cm⁻²)
0	-629	10.47	339.6	187.4
15	-678	10.48	822.7	193.4
30	-686	9.865	1006	158.1
45	-688	9.908	1014	156.9
60	-697	9.310	727.5	218.7
75	-693	11.65	967.1	164.5
90	-699	10.40	1054	238.3
105	-694	10.35	1003	158.6

II.4. Calcul d'épaisseur :

II.4.1. Evaluation de l'épaisseur du précipité :

Après un certain nombre d'essais, la capacité totale a été mesurée pour une période de soumission égale à 0, 15; 30, 45, 60, 75, 90 puis 105 min.

Le temps d'immersion du métal dans la solution a été choisi d'une manière à obtenir la formation d'une couche plus au moins détectable par l'impédancemétrie électrochimique.

La figure II.6 représente l'évolution de l'épaisseur de la couche de précipité sur la surface de l'électrode de travail à un temps d'immersion égale à une heure et quarante-cinq minutes.

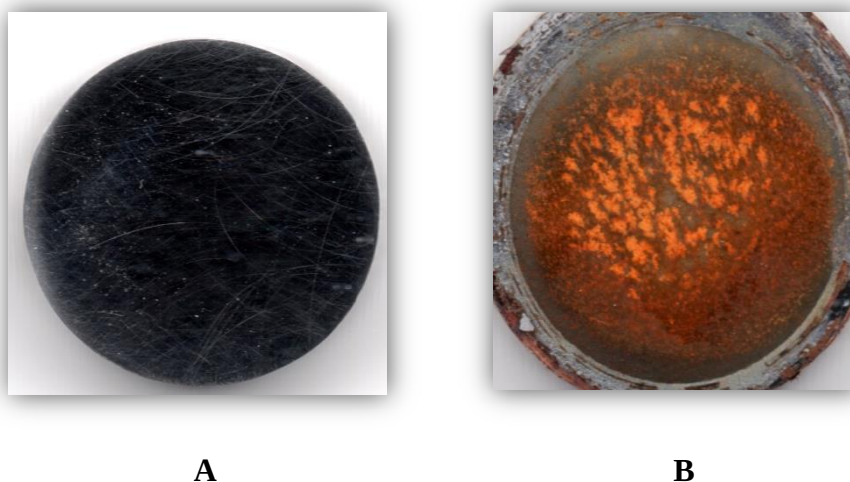


Figure II.6: L'évolution de l'épaisseur de la couche de précipité sur la surface de l'électrode de travail.

II.4.2. Analogie électrique de l'interface métal/solution :

L'épaisseur de la couche du précipité formée peut être estimée on fait appelle à la relation reliant l'épaisseur et la capacité tel que indiqué dans la relation II. 1 suivantes :

$$C = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 S}{d} \quad (II. 1)$$

Avec :

d : l'épaisseur de la couche du précipité ;

ε : la constante diélectrique du sulfate de calcium (5.6) ;

ε_0 : la primitivité du vide ($8.85.10^{-14}$ F.cm⁻¹) ;

S : la partie de la surface de l'électrode exposée à la solution (1cm²).

La capacité totale mesurée par impédancemétrie électrochimique peut être considérée comme étant approximativement égale à la somme de trois termes comme illustré par l'équation (II. 2) suivante :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{M/pré}} + \frac{1}{C_{pré}} + \frac{1}{C_{dc}} \quad (II. 2)$$

Avec :

$C_{M/pré}$: la capacité de l'interface métal/précipité qui est généralement négligeable ;

$C_{pré}$: la capacité de la couche du précipité ;

C_{dc} : la capacité de l'interface précipité/solution, appelée aussi double couche diélectrique, ou capacité de Helmholtz.

D'où cette capacité du double couche diélectrique C_{dc} peut être négligée dans l'équation (II. 3) et on obtient,

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{pré}} \quad (II. 3)$$

La valeur de la capacité totale C peut être obtenue à travers des approximations qui donnent une formule qui nous permet d'obtenir l'impédance équivalente du précipité, l'impédance du circuit de la (figure II. 10) est donnée donc par :

$$Z_{eq} = R_s + \frac{R_{tc}}{1 + i\omega R_{tc} C} \quad (II. 4)$$

$$Z_{eq} = R_s + \frac{R_{tc}}{1 + i\omega R_{tc}C} \left(\frac{1 - i\omega R_{tc}C}{1 - i\omega R_{tc}C} \right) \quad (II.5)$$

Ou encore :

$$Z_{eq} = R_s + \frac{R_{tc}}{1 + \omega^2 C^2 R_{tc}^2} - i \frac{\omega C R_{tc}^2}{1 + \omega^2 C^2 R_{tc}^2} \quad (II.6)$$

D'où on peut obtenir la capacité à partir de la relation de l'impédance imaginaire (ou la réactance électrique capacitive) équation II. 8 (en négligeant R_s).

$$Z_{im} = - \frac{\omega C R_{tc}^2}{1 + (i\omega R_{tc}C)^2} \quad (II.7)$$

A haute fréquence on a :

$$(i\omega R_{tc}C)^2 \gg 1$$

Alors l'équation (II.7) devin:

$$Z_{im} = \frac{1}{\omega C} \quad (II.8)$$

$$C = \frac{1}{\omega Z_{im}} \quad (II.9)$$

$$D'où \omega = 2\pi f$$

La forme logarithmique de l'équation (II.9) peut être écrite comme suit :

$$\log C = -\log \omega - \log Z_{im} \quad (II.10)$$

Ou encore :

$$\log Z_{im} = -\log C - \log 2\pi - \log f \quad (II.11)$$

La valeur de la capacité totale C est donc peut être extraire du fitting de la courbe suivante :

$$\log Z_{eq} = f(\log f) \quad (II. 12)$$

On tracé de la relation II. 12 à la fonction de temps d'immersion de l'électrode dans la solution est représenté dans la figure II. 7:

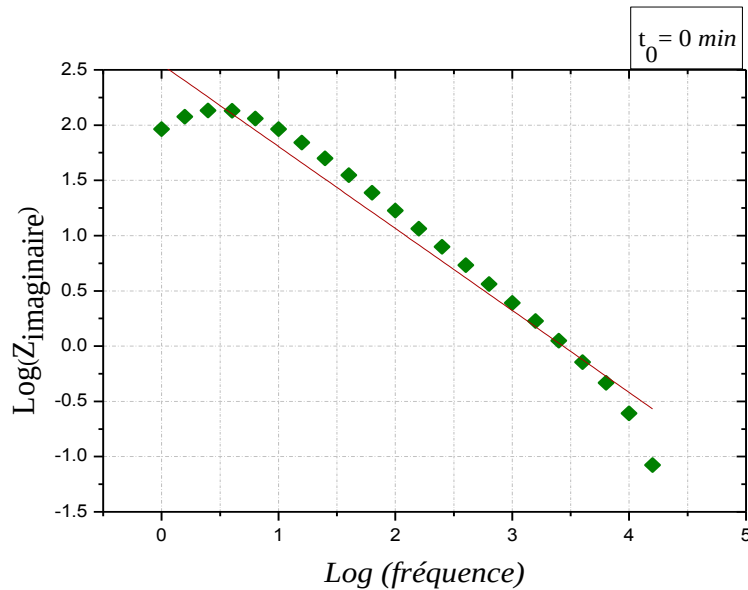


Figure II. 7: La courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence à $t=0\text{min}$ d'immersion (échelle logarithmique)

A partir du calcul de l'épaisseur de l'équation(II.1) et d'après les diagrammes de logarithme Z imaginaire en fonction logarithme fréquence, le tableau (II. 1) résumée les différents paramètres obtenus.

Tableau II. 2: Les différents paramètres obtenus du diagramme de Z imaginaire en fonction de la fréquence à différents temps d'immersion.

$t(\text{min})$	Equation	R^2	$C(F)$	$d(\text{nm})$
0	$y = 2,54876 - 0,74206x$	0.94743	$4.50.10^{-4}$	0.00110116
15	$y = 2,84238 - 0,83947x$	0.97466	$2.29.10^{-4}$	0.00216507
30	$y = 2,86271 - 0,83739x$	0.98281	$2.18.10^{-4}$	0.00226882
45	$y = 2,87093 - 0,84014x$	0.98004	$2.14.10^{-4}$	0.00231218
60	$y = 2,75454 - 0,81063x$	0.975	$2.80.10^{-4}$	0.00176861

75	$y = 2,8798 - 0,84196x$	0.98458	$2.10.10^{-4}$	0.00235989
90	$y = 2,8569 - 0,84523x$	0.98103	$2.21.10^{-4}$	0.00223867
105	$y = 2,8875 - 0,85601x$	0.97618	$2.06.10^{-4}$	0.0024021

II. 5. Calcul du Constant diélectrique mixte :

L'adaptation de la formule proposée par Hartshorn, Megson et Rushton à la formation d'une couche de quatre constituants nous donne le constant diélectrique mixte pour une couche composée, en plus de l'eau et de l'air, de deux phases solides, est donnée par :

$$\varepsilon = \varepsilon_e^{\phi_e} \varepsilon_a^{\phi_a} \varepsilon_{CaSO_4}^{\phi_{CaSO_4}} \varepsilon_{CaCO_3}^{\phi_{CaCO_3}} \quad (II.13)$$

Où ϕ représente la fraction volumique de chacune des composantes, correspondant à la phase solide de sulfate calcium, carbonate de calcium, l'air et l'eau respectivement. Si on prend le constant diélectrique de l'air égal à 1,

Tenant encore en compte une faible teneur en eau et en carbonate de calcium dans le précipité, on obtient,

$$\phi_{CaSO_4} = 1 - \phi_e - \phi_{CaCO_3} \approx 1 \quad (II.14)$$

Un réarrangement de l'équation (II.13) donne l'équation modifiée de Brasher et Kingsbury suivante :

$$\varepsilon = \varepsilon_e^{\phi_e} \varepsilon_{CaSO_4}^{\phi_{CaSO_4}} \varepsilon_{CaCO_3}^{\phi_{CaCO_3}} \quad (II.15)$$

On remplace l'équation (II. 15) dans l'équation (II.1):

$$\frac{\varepsilon \varepsilon_0 S}{d} = \varepsilon_e^{\phi_e} \frac{\varepsilon_0 S \varepsilon_{CaSO_4}}{d} \varepsilon_{CaCO_3}^{\phi_{CaCO_3}} \quad (II.16)$$

Considérons que les différentes composantes de la couche ont la même épaisseur, on obtient :

$$C_0 = \varepsilon_e^{\phi_e} C \varepsilon_{CaCO_3}^{\phi_{CaCO_3}} \quad (II.17)$$

Ou encore:

$$\log C_0 = \phi_e \log \varepsilon_e + \log C + \phi_{CaCO_3} \log \varepsilon_{CaCO_3} \quad (II.18)$$

D'où on obtient la fraction volumique de la deuxième phase solide dans le précipité :

$$\phi_{CaCO_3} = \frac{\left| \log \frac{C_0}{C} \right| - \phi_e \log \varepsilon_e}{\log \varepsilon_{CaCO_3}} \quad (II.19)$$

La fraction de volume d'eau absorbée ϕ_e dans le précipité peut être calculée par l'adaptation du modèle de Castela [4] donné par la relation (II. 20) suivante,

$$\phi_e = \frac{|C_0 - C|}{C_e} \quad (II.20)$$

Avec C_e est calculée à partir de l'équation (II. 24), en prenant $\varepsilon_e = 78.3$, C_0 la capacité obtenue par extrapolation de la relatif et C la capacité à différent temps d'immersion. L'épaisseur d est celui calculée en prenant ε (égale à 5.6). C_0 est calculé à partir du fitting de la relation.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + At \quad (II.21)$$

$$C_e = \frac{\varepsilon_e \varepsilon_0 S}{d} \quad (II.22)$$

Tableaux II. 3: Fraction volumique de l'eau $CaCO_3$ et $CaSO_4$.

$t(\text{min})$	ϕ_{eau}	ϕ_{CaCO_3}	ϕ_{CaSO_4}
0	0.071519722	-0.13948729	1.067967568
15	0.071519719	-0.138601032	1.067081314
30	0.071519717	-0.138230747	1.06671103
45	0.071519736	-0.142873629	1.071353893
60	0.071519716	-0.137823241	1.066303525
75	0.07151972	-0.138858559	1.067338839
90	0.071519714	-0.137462675	1.065942961
105	0.071519711	-0.136581132	1.065061421

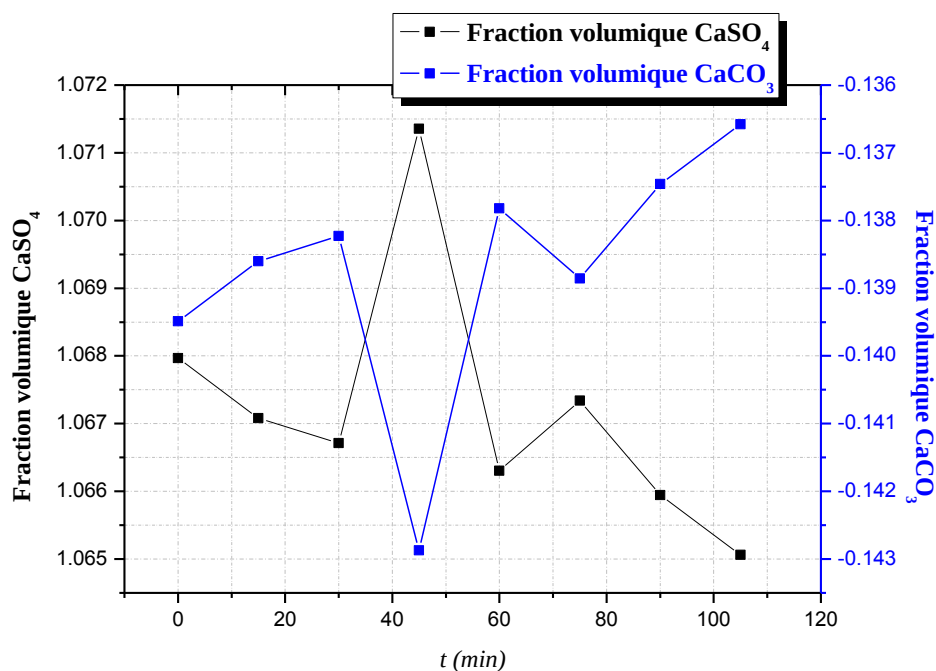


Figure II. 8: Variation de fraction volumique de CaCO_3 et fraction volumique de CaSO_4 en fonction du temps d'immersion.

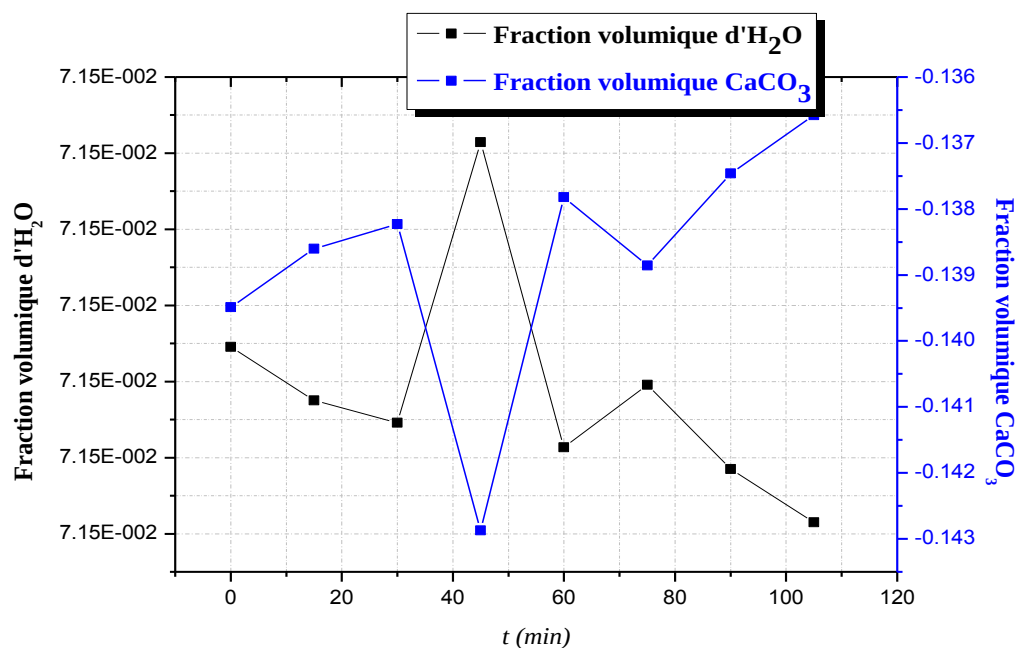


Figure II. 9 : Variation de fraction volumique de H_2O et fraction volumique de CaCO_3 en fonction du temps d'immersion.

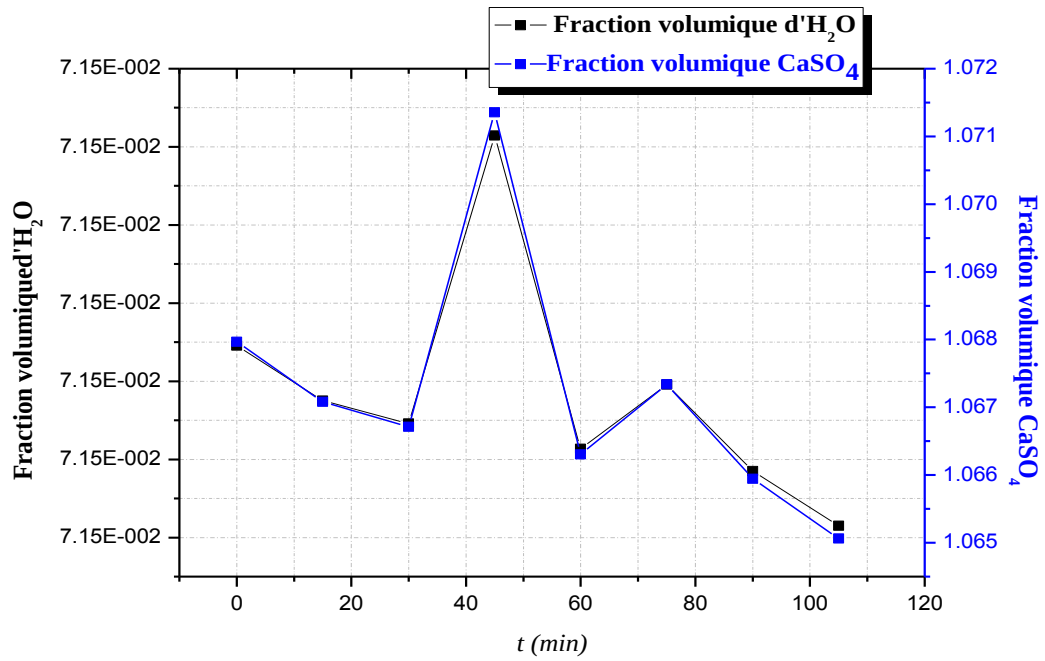


Figure II. 10 : Diagramme de fraction volume de H₂O et fraction volume de CaSO₄ en fonction du temps d'immersion.

Tableaux II. 4 : L'évolution de la constante diélectrique des phases du précipité en fonction du temps.

t(min)	$\epsilon_e^{\phi_e}$	$\epsilon_{CaSO_4}^{\phi_{CaSO_4}}$	$\epsilon_{CaCO_3}^{\phi_{CaCO_3}}$	ϵ
0	1.365970484	0.759299324	6.29564959	6.529724771
15	1.365970463	0.760628915	6.286044667	6.531179234
30	1.365970455	0.761185117	6.282036	6.531787016
45	1.365970564	0.754240407	6.332484795	6.524170337
60	1.365970445	0.761797699	6.277627336	6.532455957
75	1.365970469	0.760242326	6.288834132	6.530756566
90	1.365970436	0.762340129	6.273729085	6.5330479
105	1.365970416	0.763667938	6.264208484	6.534495361

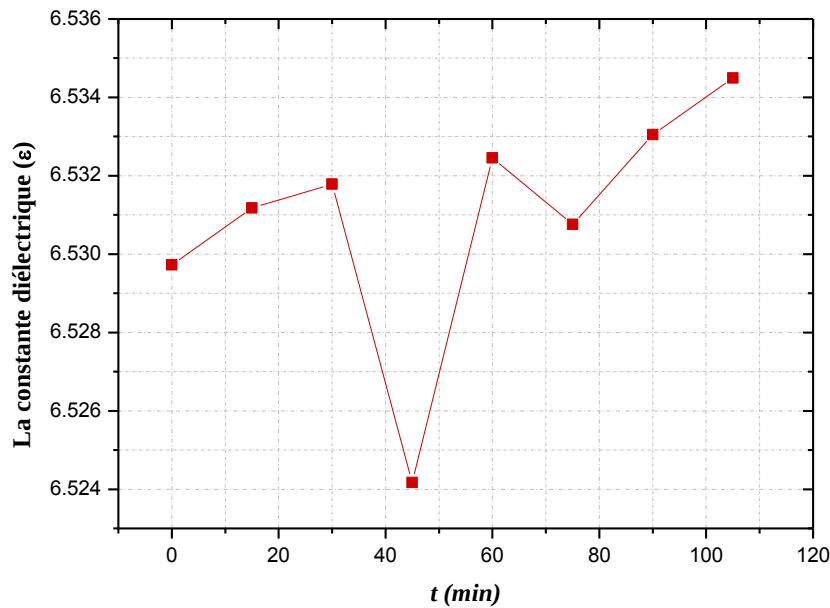


Figure II.11: La constante diélectrique en fonction du temps d'immersion.

La surface totale des pores de l'eau adsorbée est donné par,

$$S_p = \frac{\rho d}{R_p} \quad (II.23)$$

Où ρ est la résistivité de la solution dans les pores, d la longueur de pores (l'épaisseur de la couche du précipité) R_p la résistance des pores (la résistance de transfert de charges) R_p , augmente lorsque la solution pénètre dans la couche du précipité et remplit les pores. L'augmentation de la résistance R_p en fonction du temps peut être liée à l'augmentation de totale des pores S_p qui peut être expliquée par l'augmentation du nombre de pores remplis ou une augmentation de leur région si délaminage.

Tableaux II. 5: Valeurs de la surface des pores des molécules d'eau adsorbées sur la surface du précipité.

$t(\text{min})$	$\rho(\Omega .\text{cm})$	$d(\text{cm})$	$R(\text{Ohm})$	$S_p(\text{cm}^2)$
0	16.33	2.52451E-09	339.6	1.21394E-10
15	16.33	2.64609E-09	822.7	5.2523E-11
30	16.33	2.6969E-09	1006	4.37777E-11
45	16.33	2.06048E-09	1014	3.31831E-11
60	16.33	2.75283E-09	727.5	6.1792E-11
75	16.33	2.61076E-09	967	4.40886E-11
90	16.33	2.80233E-09	1054	4.34175E-11
105	16.33	2.92338E-09	1003	4.7596E-11

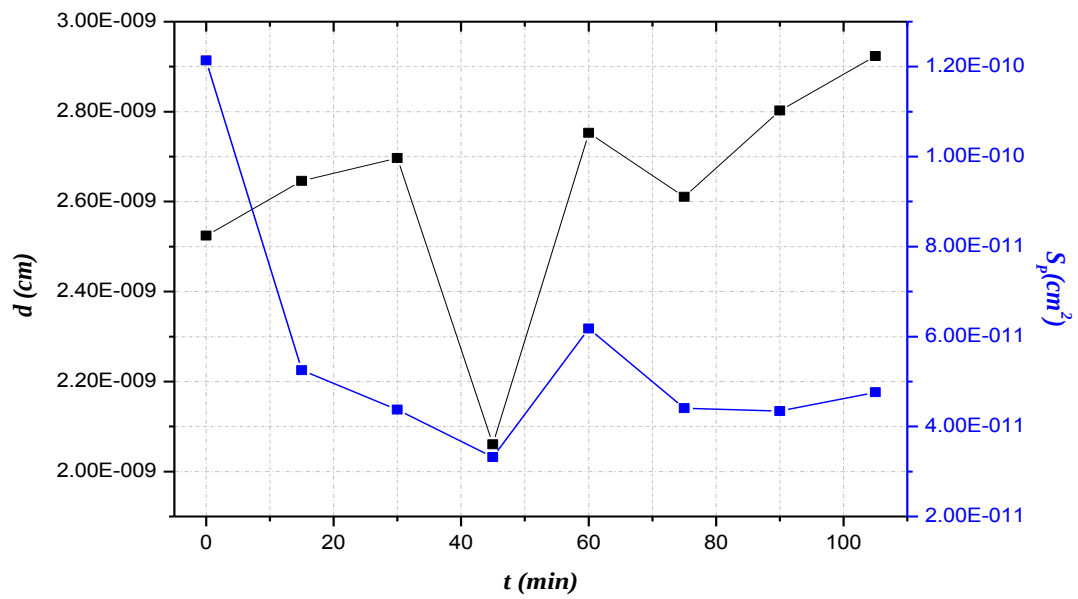


Figure II.12: Longueur de pores de l'eau adsorbée et surface des pores de l'eau adsorbée en fonction du temps d'immersion.

Tableau II. 6: diamètre du précipité calculé à partir $\varepsilon = 5.6$ et précipité mixte

<i>t</i> (min)	<i>C</i> (μ F)	<i>d</i> * (nm)	<i>d</i> ** (nm)	<i>delta d</i>
0	228.907676	0.00110116	0.00252451	0.00035945
15	218.439089	0.00216507	0.00264609	0.00037726
30	214.343519	0.00226882	0.0026969	0.00038472
45	280.220792	0.00231218	0.00206048	0.00029187
60	210.010184	0.00176861	0.00275283	0.00039294
75	221.381006	0.00235989	0.00261076	0.00037208
90	206.319538	0.00223867	0.00280233	0.00040023
105	197.820072	0.0024021	0.00292338	0.00041807

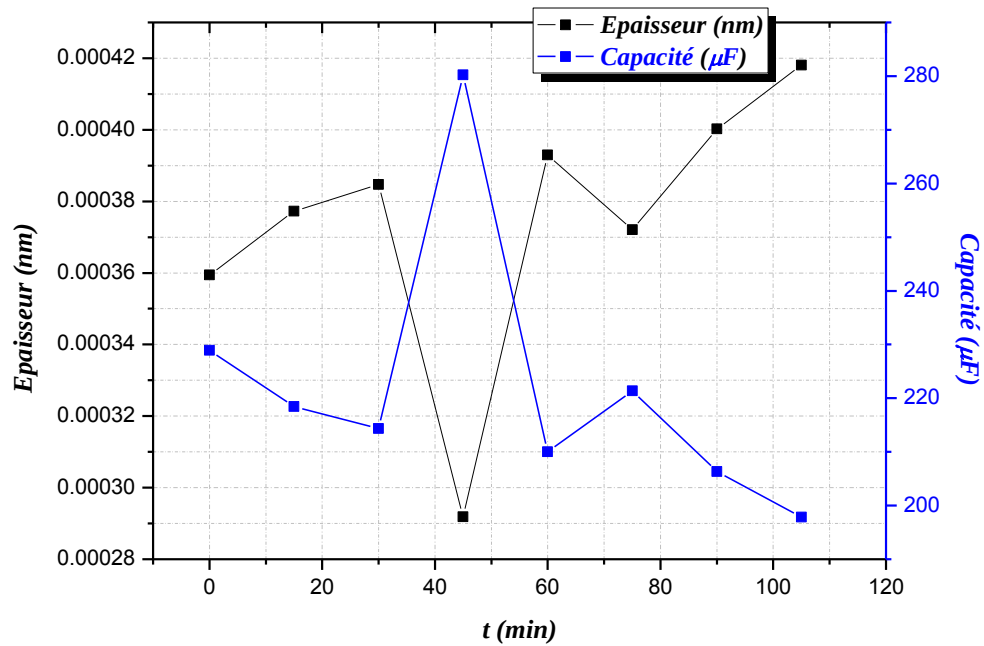


Figure II. 13 : Variation de l'épaisseur et la capacité en fonction du temps d'immersion.

II. 6. Calcul thermodynamique:

- **Méthode de Langmuir:**

L'équation de Langmuir, dérivée de la cinétique ou des arguments d'équilibre sont communément appliqués à la chimisorption des gaz a pour expression dans le cas l'adsorption en solution :

$$\theta_e = \frac{\theta_0 K_{ads} C_e}{1 + K_{ads} C_e} \quad (II. 24)$$

C_e : Représente la concentration des molécules d'eau adsorbées exprimée en mol/l.

θ_e : Représente la fraction recouverte de la surface de l'électrode par les molécules d'eau.

θ_0 : Représente la capacité maximale d'adsorption.

K_{ads} : Représente la constante de Langmuir, constante à la température et au système adsorbant-adsorbat en étude.

On écrit l'équation (II. 24) sous la forme linéaire comme suit :

$$\frac{C_e}{\theta_e} = \frac{1}{\theta_0 K_{ads}} + \frac{C_e}{\theta_e} \quad (II. 25)$$

On peut alors déduire respectivement θ_0 et K_{ads} à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine des courbes suivant,

$$\frac{C_e}{\theta_e} = f(C_e)$$

La fraction recouverte de la surface de l'électrode par les molécules d'eau θ_e peut se calculer en divisant la surface des pores de l'eau adsorbée sur la surface totale (en m^2), équation (II. 26)

$$\theta_e = \frac{S_p}{S_T} \quad (II. 26)$$

Selon le modèle de l'isotherme de Langmuir, la fraction recouverte de la surface " θ_e " est proportionnelle à la concentration des molécules d'eau adsorbées exprimée en mol/l . Cette concentration est calculée comme suit,

$$f_e = \frac{V_e}{V_T} = \frac{f_e S_T d}{S_T d} \quad (II.27)$$

$$n_e = \frac{m_e}{M_e} = \frac{\rho f_e S_T d}{M_e} \quad (II.28)$$

$$C_e = \frac{n_e}{V_T} = \frac{\rho f_e S_T}{M_e V_T} = \frac{f_e}{M_e} \quad (II. 29)$$

d c'est l'épaisseur de couche du précipité;

M_e et ρ sont respectivement la masse molaire et masse volumique de l'eau,

Tableau II.7: paramètre de la relation de Langmuir.

C_e (mol/l)	S_p (m^2)	$\theta_e = S_p/S_T$	C_e/θ_0
0.00320062	1.2139E-10	1.2139E-10	26365608.4
0.003054247	5.2523E-11	5.2523E-11	58150692
0.002996982	4.3778E-11	4.3778E-11	68459064.1
0.003918087	3.3183E-11	3.3183E-11	118074919
0.00293639	6.1792E-11	6.1792E-11	47520554.5
0.00309538	4.4089E-11	4.4089E-11	70208221.3
0.00288479	4.3417E-11	4.3417E-11	66443080.7
0.00276595	4.7596E-11	4.7596E-11	58113077

On tracé le diagramme de C_e/θ_e en fonction de C_e donne après fitting au point d'intersection avec l'axe y la valeur suivante,

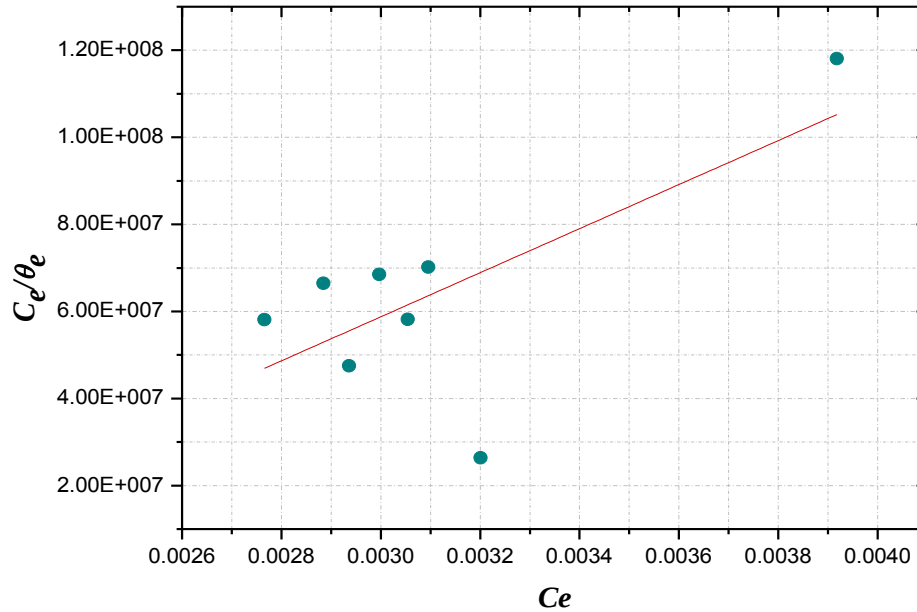


Figure II. 14: Isotherme d'adsorption de Langmuir.

$$y = 5.06122 \cdot 10^{10} x + (9,30628 \cdot 10^7) \quad R^2=0.385$$

Intersection avec l'axe $y = \frac{1}{\theta_0 K_{ads}}$

θ_0 est calculée à partir de la pente.

D'où, on obtient la constante d'équilibre de la réaction de l'adsorption des molécules d'eau sur le surface du précipité, K_{ads} .

On tire de courbe précédente,

$$\frac{1}{\theta_0 K_{ads}} = 9,30628 \cdot 10^7$$

$$\frac{1}{K_{ads}} = 9,30628 \cdot 10^7 \theta_0$$

$$\frac{1}{\theta_0} = 5.06122 \cdot 10^{10}$$

$$\theta_0 = 1.97581.10^{-11}$$

$$K_{ads} = 543.8499594$$

L'enthalpie libre d'absorption des molécules d'eau sur la surface du précipité ΔG_{ads}^0 est calculée à partir de la relation suivante (II.30):

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln 55.5 K_{ads} \quad (II.30)$$

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln 55.5 K_{ads} = -24.78446 \text{ KJ/mol}$$

L'enthalpie d'adsorption est calculée de la relation suivante, La chaleur d'adsorption ΔH_{ads}^0 est donnée par la formule de Clausius-Clapeyron suivante

$$d\left(\frac{\ln C_e}{dT}\right) = \frac{-\Delta H_{ads}^0}{RT^2} \quad (II.31)$$

$$\ln C_e = -\frac{\Delta H_{ads}^0}{RT} \quad (II.32)$$

$$\ln C_e = f\left(\frac{1}{T}\right) \quad (II.33)$$

Après le diagramme de la relation (II.33) suivant on peut calculer ΔH_{ads}^0 et Q_{ads} et ΔS_{ads}^0 .

- **Méthode de BET:**

Isotherme selon le modèle de BET

$$\frac{C_e}{\theta_e(C_s - C_e)} = \frac{1}{K_{ads}} + C_s \quad (II.34)$$

C_s : concentration de saturation (on suppose égale à 10 fois la plus grande concentration dans notre cas $C_s = 0.03918087$)

Tableau II. 8: paramètre de l'isotherme de BET.

Cs	C e/Cs	Ce/θe (Cs –Ce)
0.03918087	0.08168833	732779990
0.03918087	0.07795249	1609635335
0.03918087	0.07649094	1891976362
0.03918087	0.1	3348428695
0.03918087	0.07494454	1311111533
0.03918087	0.07900235	1945608058
0.03918087	0.07362749	1830585469
0.03918087	0.07059436	1595858848

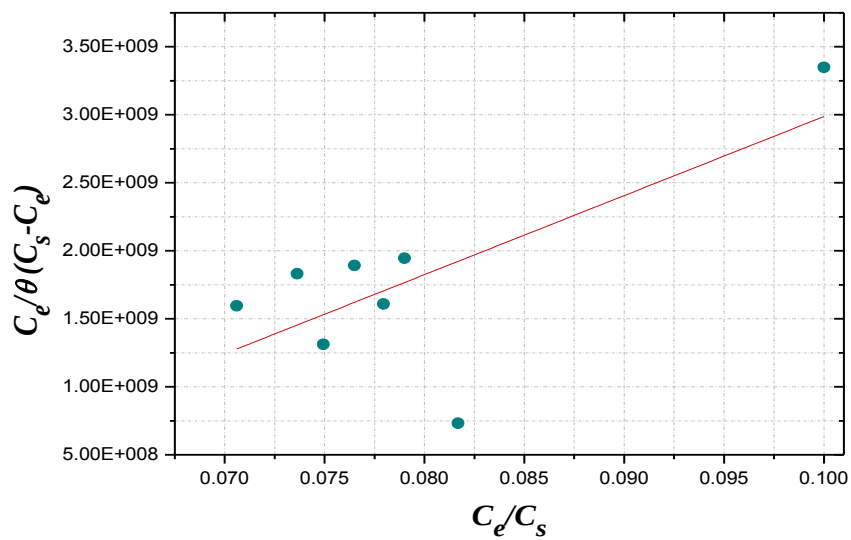


Figure II. 15: Diagramme de l'isotherme de BET.

$$y = 7.34153 \cdot 10^{10} x + (4.18996 \cdot 10^9) \quad R^2 = 0,5024$$

$$\frac{1}{K_{ads}} = 4.18996 \cdot 10^9$$

$$\frac{1}{K_{ads}} = 4.18996 \cdot 10^9$$

$$K_{ads} = 2.38666 \cdot 10^{-10}$$

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln 55.5 K_{ads} = 49.466 \text{ KJ/mol}$$

$$K_{ads} = \exp\left(\frac{-\Delta H_{ads}^0}{RT}\right) \quad (II.35)$$

$$\Delta H_{ads}^0 = -53.23 \text{ KJ/mol}$$

La chaleur d'adsorption Q_{ads} est définie comme étant l'opposée de la variation d'enthalpie ΔH_{ads}^0 soit :

$$Q_{ads} = -\Delta H_{ads}^0 = 53.23 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta G_{ads}^0 = \Delta H_{ads}^0 - T\Delta S_{ads}^0 \quad (II.36)$$

$$\Delta S_{ads}^0 = \frac{\Delta H_{ads}^0 - \Delta G_{ads}^0}{T} = 0.06275 \text{ KJ/mol}$$

❖ Autre méthode

ΔG_{ads}^0 Peut-être aussi estime de la relation suivante :

$$\ln\left(\frac{1-\theta_e}{\theta_e}\right) = \frac{\Delta G_{ads}^0}{\varphi} - \frac{RT\ln C_e}{\varphi} \quad (II.37)$$

φ : Constante se pose de l'approche de la physique statistique,

ΔG_{ads}^0 : est calculé directement pour chaque température en traçant.

$$\ln\left(\frac{1-\theta_e}{\theta_e}\right) = f(\ln C_e) \quad (II.38)$$

Tableau II.9: Valeur de C_e et θ_e utilisé pour le calcul de ΔG .

$\ln C_e$	$(1-\theta_e) / \theta_e$
-5.7444108	8237657027
-5.7912223	1.9039E+10
-5.8101496	2.2843E+10
-5.5421517	3.0136E+10
-5.8305735	1.6183E+10
-5.7778443	2.2682E+10

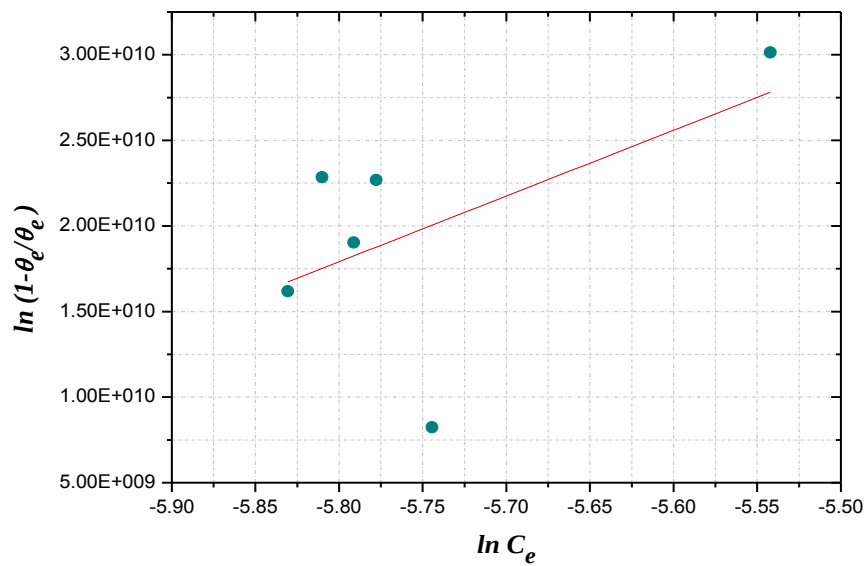


Figure II. 16: Courbe de C_e et θ_e utilisé pour le calcul de ΔG

$$y = 2.207 \cdot 10^{11} - (3.83947 \cdot 10^{10}) x \quad R^2 = 0,1285$$

$$\frac{\Delta G_{ads}^0}{\varphi} = 2.207 \cdot 10^{11}$$

$$\frac{RT}{\varphi} = -3.83947 \cdot 10^{10}$$

$$\varphi = -6.25801 \cdot 10^8$$

$$\Delta G_{ads}^0 = -13.811439 \text{ KJ/mol}$$

$$\Delta G_{ads}^0 = -13.811 = -RT55,5 K_{ads}$$

$$K_{ads} = 0.018109506$$

$$K_{ads} = \exp\left(-\frac{\Delta H_{ads}^0}{RT}\right) \quad (II.39)$$

Tableau II.10: Valeurs des fonctions thermodynamique d'adsorption d'eau sur le précipité.

T(K)	ΔG_{ads}^0 (KJ)	ΔH_{ads}^0 (KJ)	ΔS_{ads}^0 (KJ)	Q_{ads} (KJ)
289	-24.784	9.8937E-06	0.08575	-9.8937E-06
	49.466	53.235	0.01304	-53.235
	-13.811	10.938	0.07545	-10.938

Avec les mêmes principes on fait une autre expérience mais le temps d'immersion est plus lent que l'autre expérience d'où la période c'est une cinq jours on fait une seule mesure pour chaque jour (24 heures).

Alors tout le diagramme de Nyquist de cet essai représente dans la figure II.17 à différents temps d'immersion de l'électrode de travail dans le milieu d'étude.

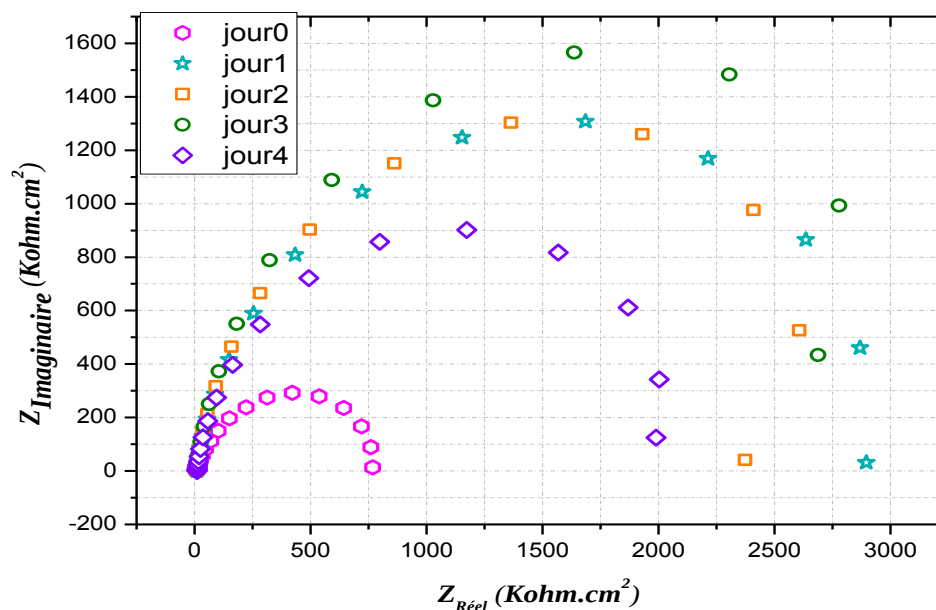


Figure II.17: diagramme de Nyquist obtenues à différents temps d'immersion.

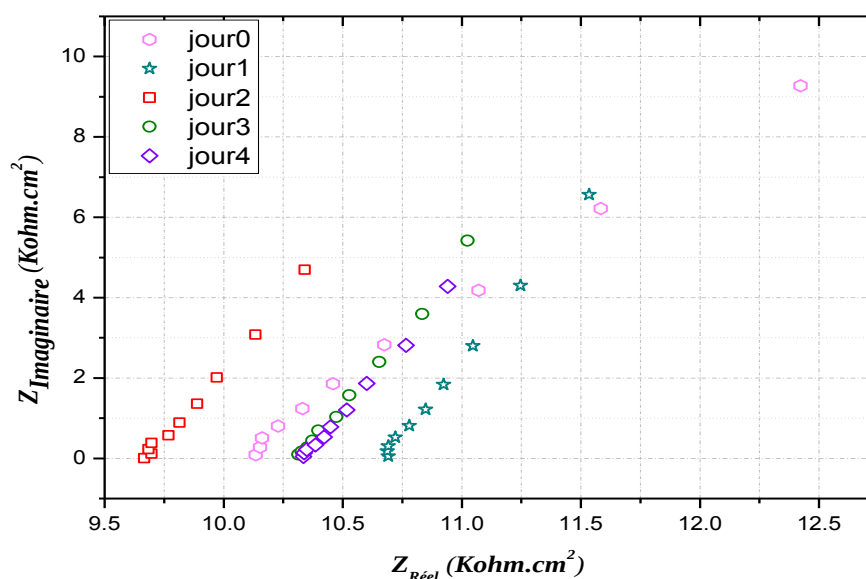
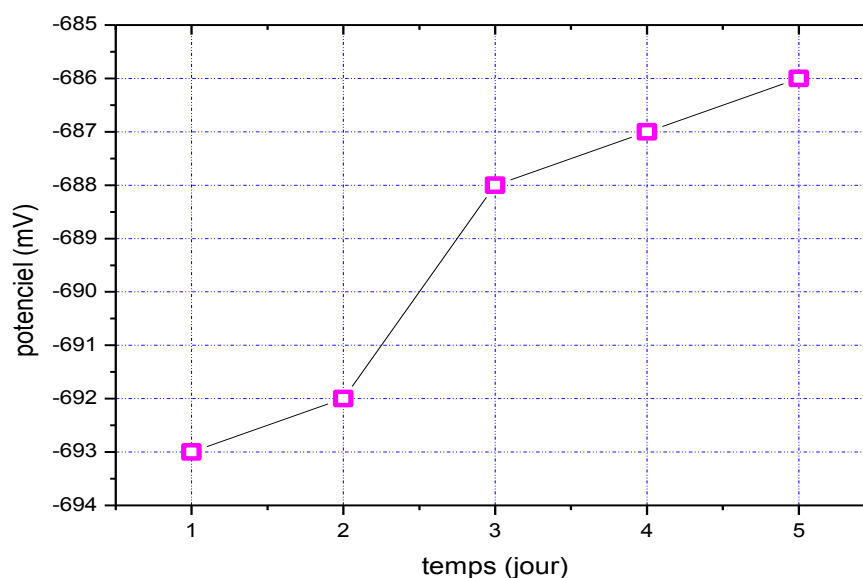


Figure II.18: Zoom sur les courbes d'impédance dans la partie des hautes fréquences à différents temps d'immersion à la deuxième expérience.

Tableau II. 11: Paramètres électrochimiques tirés de SIE.

t(jour)	$E_{eq}(mV)$	$R_s(\Omega. cm^2)$	$R_{tc}(\Omega. cm^2)$	$C_{dc}(\mu F.cm^{-2})$
0	-693	9.585	824.1	193.1
1	-692	9.666	3148	319.4
2	-688	9.036	3064	328.2
3	-687	9.776	3656	435.2
4	-686	9.821	2106	477.4

La figure II.19 représente l'évolution du potentiel en fonction du temps d'immersion.

**Figure II.19:** Corrélation entre l'épaisseur et le temps d'immersion.

Selon le diagramme de figure II.19, nous observons une augmentation du potentiel en fonction du temps d'immersion.

Dans tous les résultats dans la partie suivante nous utilisons les mêmes principes de calcul que la première expérience.

Les calculs d'épaisseur et l'évaluation de l'épaisseur du précipité :

La capacité totale a été mesurée chaque jour une seule fois pour une période de cinq jours en suite.

On observe l'évaluation de la couche de précipité après le temps d'immersion sur la surface de l'électrode de travail qui est représenté dans la *figure II.20* :

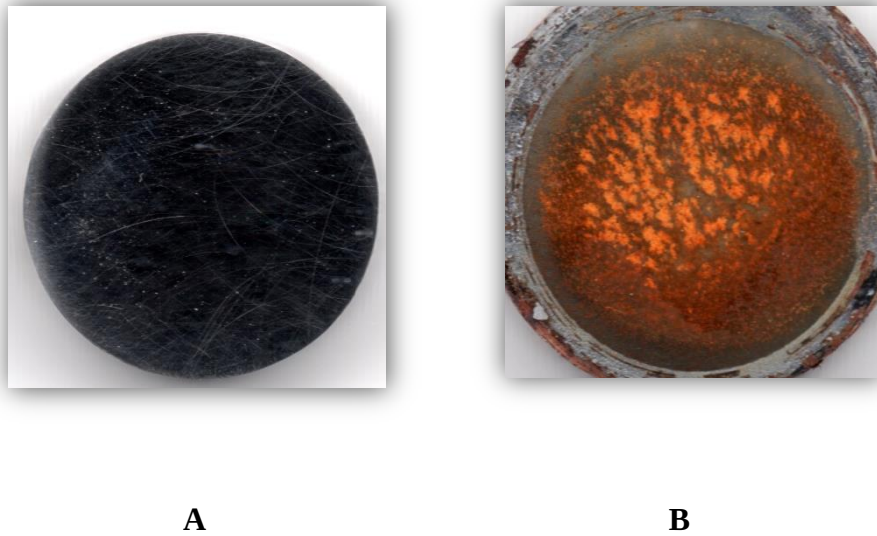


Figure II.20: L'évolution de l'épaisseur de la couche de précipité sur la surface de l'électrode de travail.

La *figure II.20* représente le diagramme de la relation II.12 à la fonction de temps d'immersion.

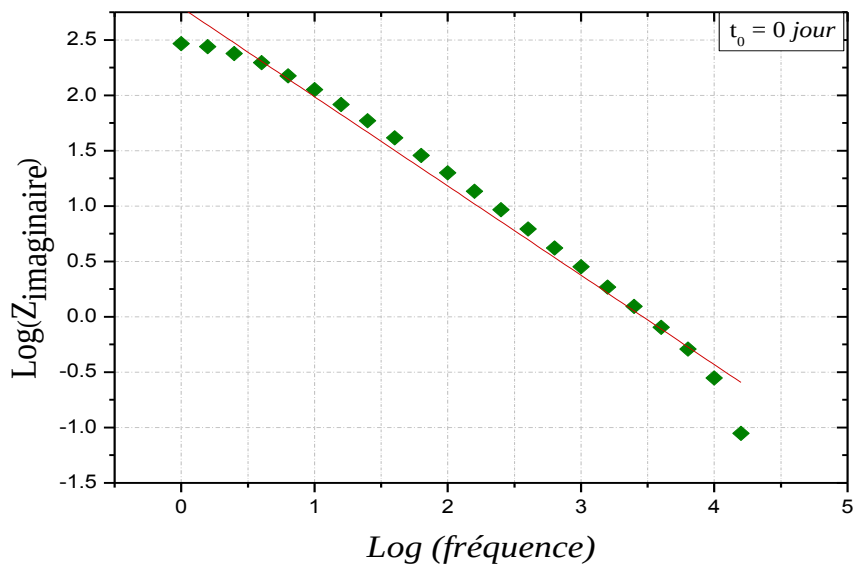


Figure II.21: la courbe Z imaginaire en fonction de la fréquence à $t_0=0$ jour d'immersion (échelle logarithmique).

Le tableau II.12 suivant qui est résumée les différents paramètres obtenus à partir du calcul de l'épaisseur de l'équation (II.1) et d'après les diagrammes de logarithme Z imaginaire en fonction logarithme fréquence

Tableau II.12: Les différents paramètres obtenus du diagramme de Z imaginaire en fonction de la fréquence à différents temps d'immersion.

t(jour)	Equation	R ²	C(F)	d(nm)
0	$y = 2,79345 - 0,80632x$	0.9777	2.56E-04	0.001934376
1	$y = 2,86613 - 0,83947x$	0.9944	2.17E-04	0.002286762
2	$y = 2,82491 - 1,02269x$	0.99447	2.38E-04	0.002079701
3	$y = 2,5976 - 0,9322x$	0.99943	4.02E-04	0.001232228
4	$y = 2,48627 - 0,93665x$	0.9968	5.20E-04	0.000953588

❖ Calcul du Constant diélectrique mixte dans cette expérience :

Tableaux II. 13: fraction volumique de l'eau CaCO_3 et CaSO_4 .

t(jour)	ϕ_{eau}	ϕ_{CaCO_3}	ϕ_{CaSO_4}
1	7.15E-02	-1.38E-01	1.07E+00
2	7.15E-02	-1.40E-01	1.07E+00
3	7.15E-02	-1.47E-01	1.08E+00
4	7.15E-02	-1.50E-01	1.08E+00

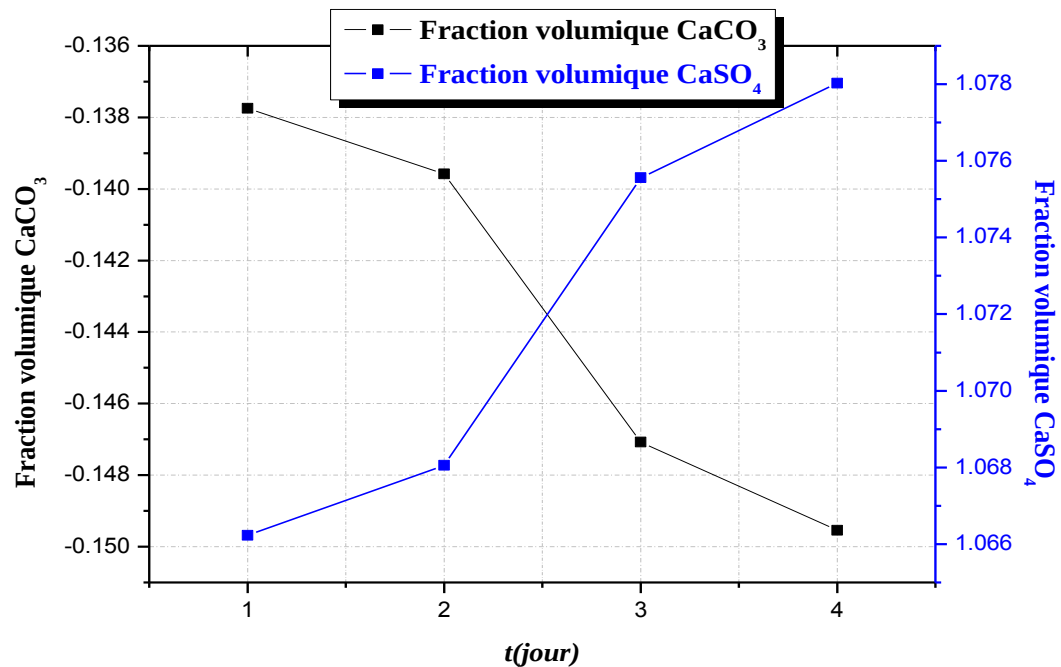


Figure II.22: Variation de fraction volumique de CaCO_3 et fraction volumique de CaSO_4 en fonction du temps d'immersion.

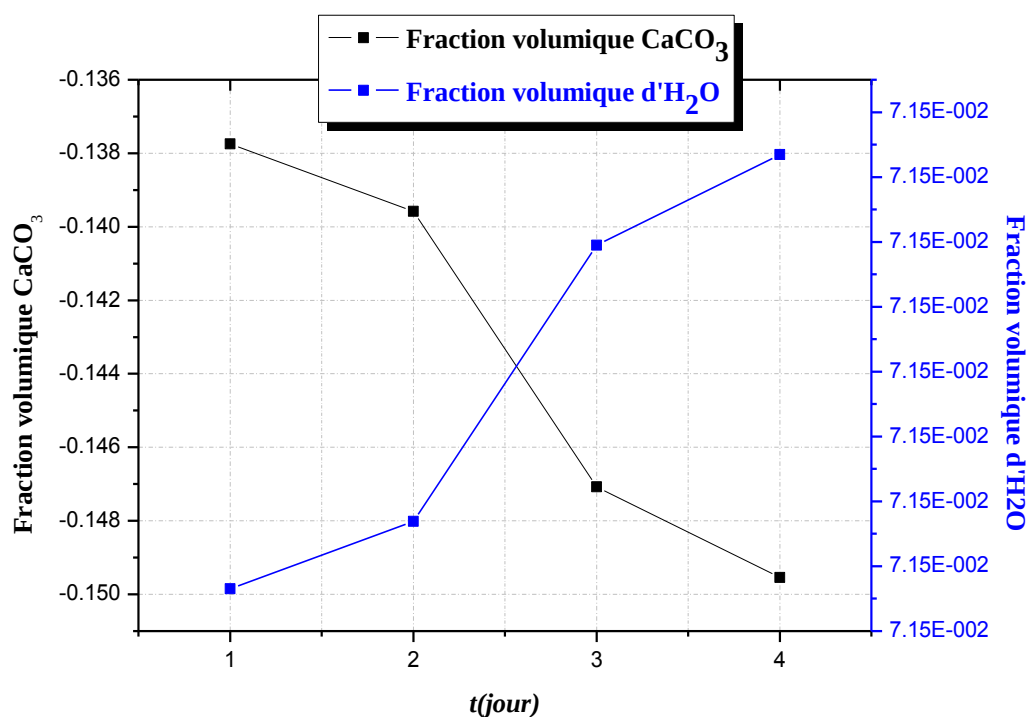


Figure II.23 : variation de fraction volumique de H_2O et fraction volumique de CaCO_3 en fonction du temps d'immersion.

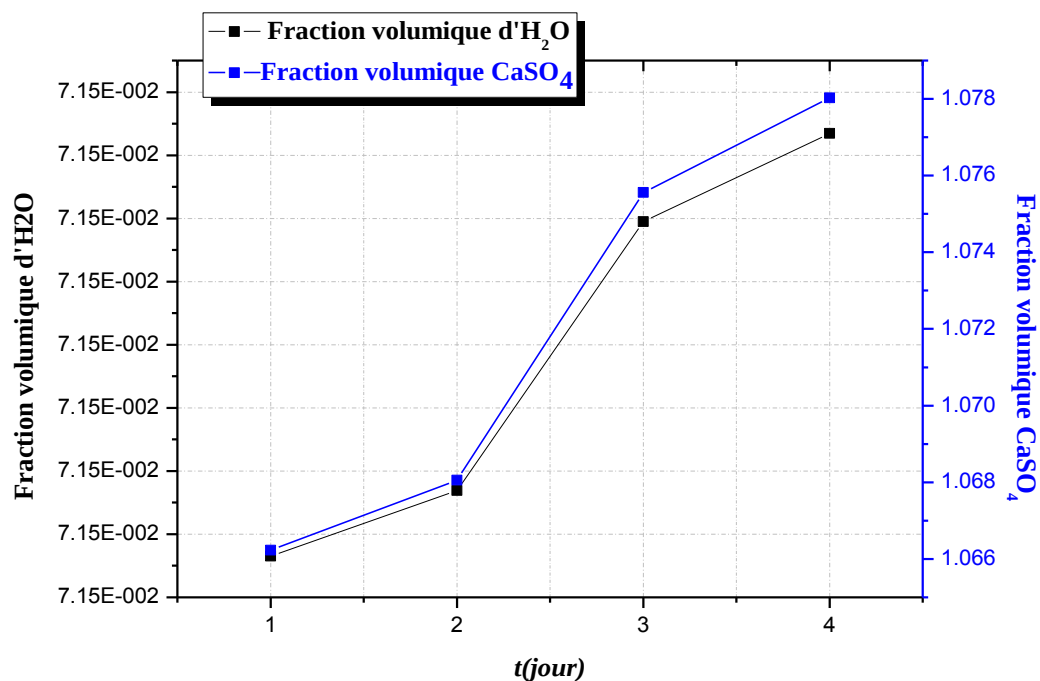


Figure II.24 : diagramme de fraction volume de H_2O et fraction volume de CaSO_4 en fonction du temps d'immersion.

Tableaux II. 14: L'évolution de la constante diélectrique des phases du précipité en fonction du temps.

t(jour)	$\epsilon_e^{\phi_e}$	$\epsilon_{CaSO_4}^{\phi_{CaSO_4}}$	$\epsilon_{CaCO_3}^{\phi_{CaCO_3}}$	ϵ
1	1.36597058	0.761914654	6.276786138	6.532584013
2	1.365970611	0.759163864	6.296629691	6.529576823
3	1.365970737	0.748008345	6.37850285	6.517283191
4	1.365970779	0.744376469	6.405653651	6.513246248

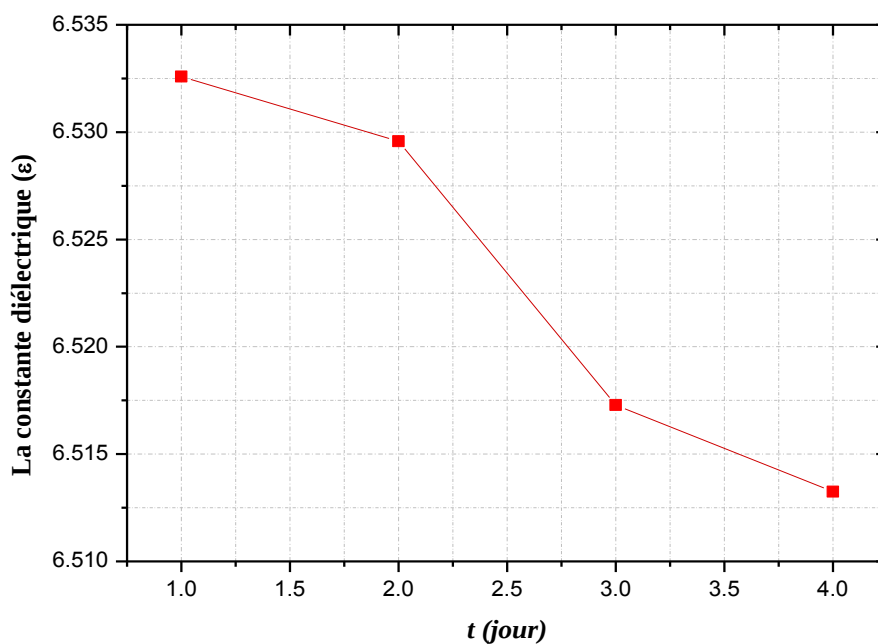


Figure II. 25: Diagramme de la capacité et du constant diélectrique en fonction du temps d'immersion

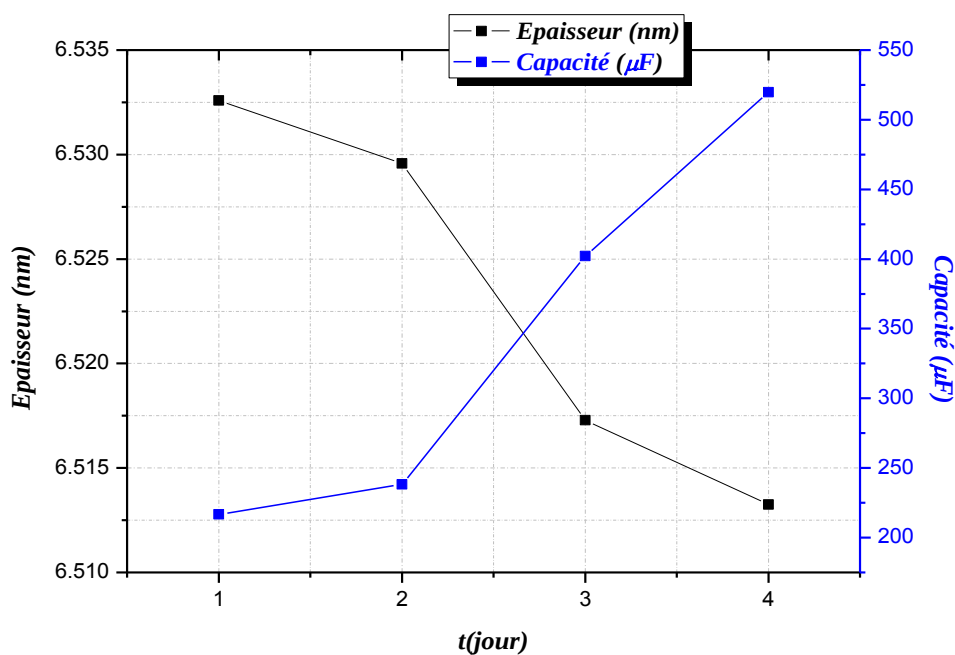


Figure II. 26: Diagramme de la capacité et du constant diélectrique en fonction du temps d'immersion.

Tableaux II. 15 : Valeurs de la surface des pores des molécules d'eau adsorbées sur la surface du précipité.

$t(\text{jour})$	$\rho(\Omega .\text{cm})$	$d(\text{cm})$	$R(\text{Ohm})$	$Sp(\text{cm}^2)$
1	16.33	2.67E-09	3148	1.17055E-11
2	16.50	2.42492E-09	3064	1.30585E-11
3	16.71	1.43407E-09	3656	6.5545E-12
4	17.05	1.1091E-09	2106	8.97917E-12

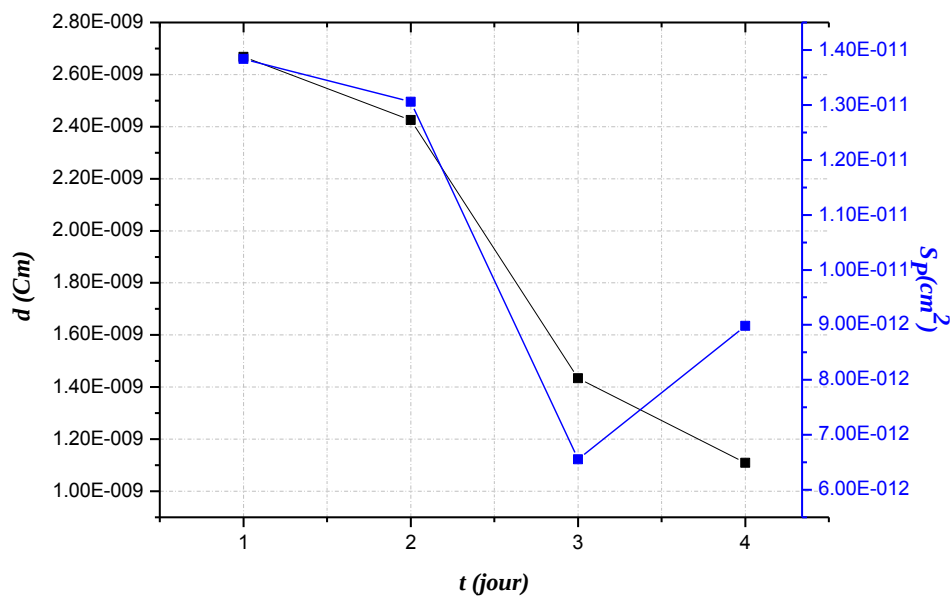


Figure II. 27: Longueur de pores de l'eau adsorbée et surface des pores de l'eau adsorbée en fonction du temps d'immersion.

Tableau II. 16: diamètre du précipité calculé à partir $\varepsilon = 5.6$ et précipité mixte

T	$C(\mu F)$	$d^*(\text{nm})$	$d^{**}(\text{nm})$	$\text{delta } d$
1	216.725671	0.002286762	0.002667583	0.000380821
2	238.3034645	0.002079701	0.002424923	0.000345222
3	402.1984164	0.001232228	0.001434067	0.00020184
4	519.721108	0.000953588	0.001109099	0.000155511

* Calculée en se basant sur $\varepsilon = 5.6$

** Calculée en se basant sur le précipité mixte

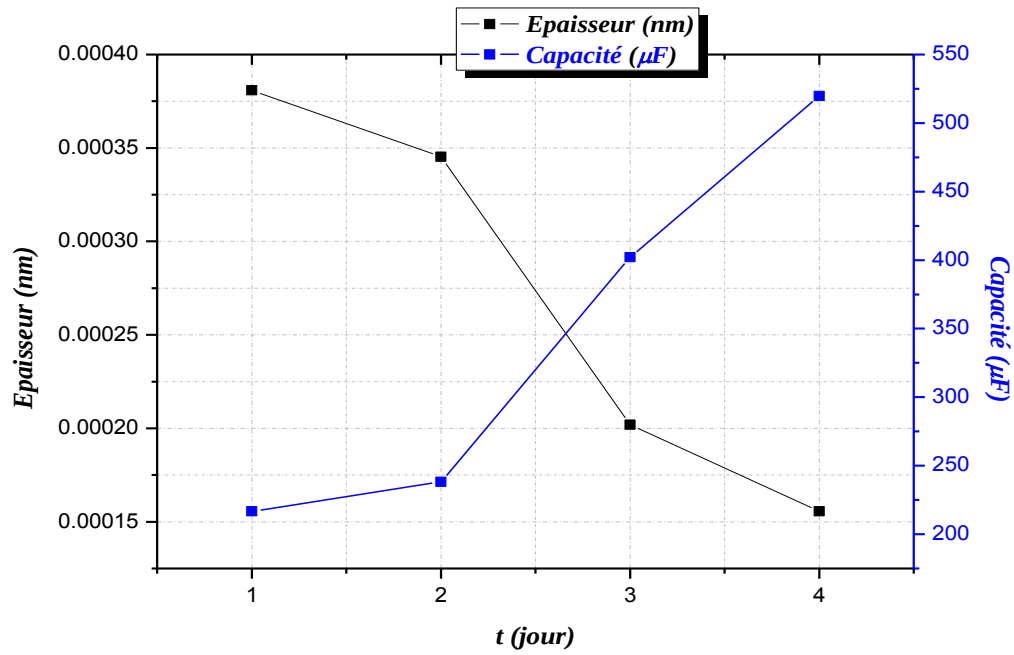


Figure II.28 : Variation de l'épaisseur et la capacité en fonction du temps d'immersion.

❖ Au partie de les calculs thermodynamique on à trouver les résultats suivent:

- Méthode de Langmuir:

Tableau II.17: paramètre de la relation de Langmuir.

C_e (mol/l)	S_p (m ²)	$\theta_e = S_p/S_T$	C_e/θ_0
0.003030289	1.38379E-11	1.38379E-11	218985174
0.003331993	1.30585E-11	1.30585E-11	255159039
0.005623596	6.5545E-12	6.5545E-12	857974384
0.007266815	8.97917E-12	8.97917E-12	809296500

On tracer le diagramme de la relation II.28 suivant on peut calculer ΔH_{ads}^0 et Q_{ads} et ΔS_{ads}^0 les résultats dans tableau (II.18):

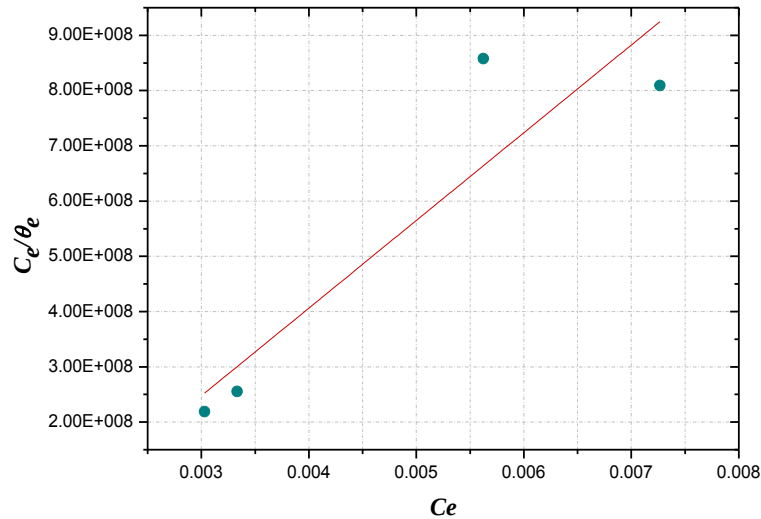


Figure II.29: Isotherme d'adsorption de Langmuir.

Tableau II.18: Valeurs des fonctions thermodynamique d'adsorption d'eau sur le précipité de la relation de Langmuir.

$\Delta G_{ads}(\text{kJ/mol})$	$\Delta H_{ads}(\text{KJ})$	$Q_{ads}(\text{KJ/mol})$	$\Delta S_{ads}(\text{KJ})$
-25.37096	2.53675E+15	-2.53675E+15	8.77769E+12

- Méthode de BET:

Tableau II. 19: paramètre de l'isotherme de BET.

Cs	C_e/C_s	$C_e/\theta_e (C_s - C_e)$
0.07266815	0.04170038	3144628197
0.07266815	0.04585218	3680028691
0.07266815	0.07738735	1.2797E+10
0.07266815	0.1	1.2374E+10

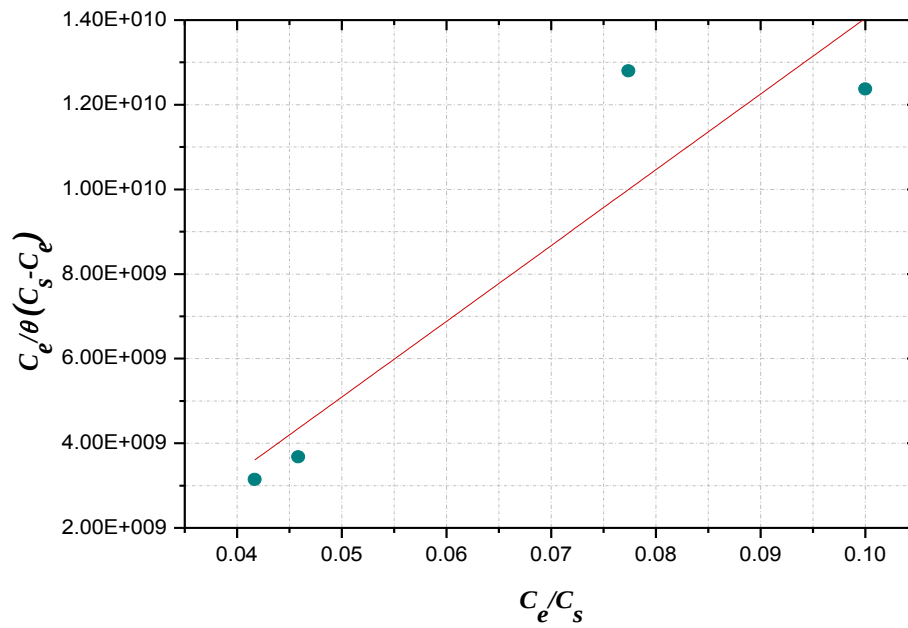


Figure II.30: Diagramme de l'isotherme de BET.

Le diagramme de la *figure II.27* est représenté l'équation (II.30) à la fonction du temps.

Tableau II. 20: Valeurs des fonctions thermodynamique d'adsorption d'eau sur le précipité de la relation de BET.

$\Delta G_{ads}(kJ/mol)$	$\Delta H_{ads}(KJ)$	$Q_{ads}(KJ/mol)$	ΔS_{ads}
49.239	53.0348	-53.0348	0.01313

❖ Autre méthode :

Tableau II.21: Valeur de C_e et θ_e utilisé pour le calcul de ΔG .

Ln C_e	$(1-\theta_e) / \theta_e$
-5.7990972	7.2265E+10
-5.7041846	7.6579E+10
-5.180784	1.5257E+11
-4.9244372	1.1137E+11

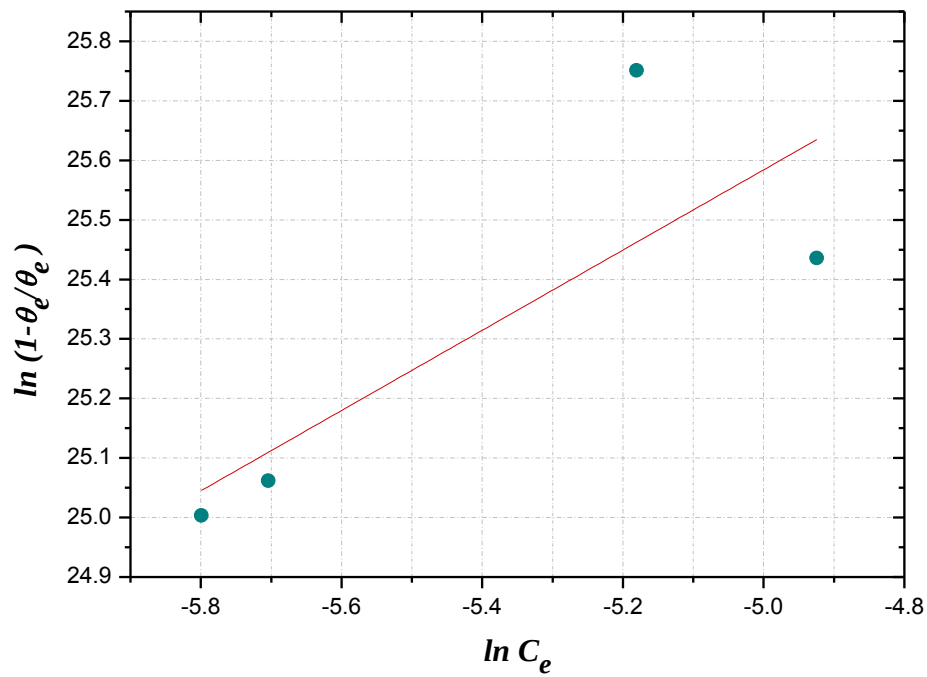


Figure II.31: Courbe de C_e et θ_e utilisé pour le calcul de ΔG .

Le diagramme de la figure (II.31) est représenté l'équation (II.34) à la fonction du temps.

Tableau II. 22: Valeurs des fonctions thermodynamique d'adsorption d'eau sur le précipité de la relation.

$\Delta G_{\text{ads}}(\text{kJ/mol})$	$\Delta H_{\text{ads}}(\text{KJ})$	$Q_{\text{ads}}(\text{KJ/mol})$	ΔS_{ads}
-103.2278	10.8494	-10.8494	0.3477

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude est une contribution à la mesure de la masse d'eau adsorbée lors de la précipitation du sulfate de calcium. Les techniques utilisées sont basées sur la spectroscopie d'impédance électrochimique.

L'évolution de l'épaisseur du film de sulfate précipité a été étudiée sur l'électrode verticale d'où nous avons fait cette étude à différentes périodes de temps d'immersion, en suite on calcule la constante de double couche électrochimique.

On a pu déterminer les fractions volumiques de chaque constituant : la fraction volumique d'eau, de carbonate de calcium, de sulfate de calcium.

La surface totale de pores des molécules d'eau adsorbées sur le précipité. Les fonctions thermodynamiques d'absorption des molécules d'eau sur la surface de précipité de sulfate calcium sont aussi calculées.

*Références
bibliographiques*

Références bibliographique

- [1] CHENINI. H, *«Contrôle d'efficacité d'injection de gaz comme un mode de récupération secondais»*, Mémoire de MASTER PROFESSIONNEL, 2013, p 4.
- [2] BELABIDI. L et DOUIB. B, *« L'augmentation de débit de production en utilisant l'injection d'eau»*, Mémoire de Master, 2013, p38.
- [3] BELAID.A, *«Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique l'épaisseur d'un film de sulfate de métaux au niveau des installations industriels e, des puits pétroliers de la région Ourhoud»*, Mémoire de Master, 2013, p112.
- [4] BOUGHEZALA MOHAMMED .T et ZANE.M. F, *«Estimation des paramètres thermodynamiques de la déposition d'un film de sulfate au niveau des installations de production et de traitement des hydrocarbures de la région Ourhoud»*, Mémoire de Master, 2014, p7,8.
- [5] <http://petroletpe1.e-monsite.com/pages/methode-pour-durabiliser-le-petrole.html>
- [6] ARBAOUI. N, *« Effet du gradient de température sur la vitesse de corrosion des concentriques de traitement des puits producteurs d'eau Albien»*, Mémoire de Magister, 2004, p 27
- [7] SAOULI. H, *«Etude de l'influence de paramètres opératoires sur le rendement de rétention de métaux lourds sur des phosphates de calcium»*, Mémoire de magister, p17.
- [8] MORAKCHI. K, *«CARACTERISATION PAR LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE DE L'ELECTRODE EN PLATINE MODIFIEE PAR UNE MEMBRANE POLYMERIQUE DESTINEE À LA DETECTION IONIQUE»*, Thèse de Doctorat, 2010, p 45
- [9] ALIA. K et CHENGUEL, R, *« Optimisation des paramètres d'inhibition des sels insolubles au niveau des installations industrielles et des puits pétroliers de la région Ourhoud»*. Mémoire de Master, 2014, p 2,8
-

- [10] Z. LALMI, «*Inhibition de la déposition des sels insolubles au niveau des installations industrielles et des puits pétroliers de la région Ourhoud*», Mémoire de magister, (2008.), p 9,10.
- [11] BERD MOURAD, «*Etude de la dispersion capacitive des électrodes rugueuses par la méthode de spectroscopie d'impédance : Influence du désordre de surface et de l'adsorption anionique*», Mémoire de Magister, 2005, p 14.
- [12] NOUICER, «*Comportement électrochimique et propriétés mécaniques de l'alliage de Titane Ti6Al4V. Effet des traitements de surface*», Thèse de Doctorat, 2009, p21-27
- [13] PRIETO YESPICA, *Etude comparative du comportement électrochimique des alliages d'aluminium 2024 T351 et 7075 T7351 en milieu neutre de sulfate de sodium*, Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse), 2012, p 37 38
- [14] DERAFA. I, «*Etude comparative des propriétés électriques de PbO₂ préparé par voie chimique et électrochimique*», Mémoire de Magister, 2014, p45 46
- [15] BOUGHEZALA MOHAMMED .T et ZANE.M. F, «*Estimation des paramètres thermodynamiques de la déposition d'un film de sulfate au niveau des installations de production et de traitement des hydrocarbures de la région Ourhoud*», Mémoire de Master, 2014, p249, 251.
- [16] BOUAOUD. M, «*Tenue à la corrosion en milieu acide d'un dépôt de Zn Sn sur acier inoxydable*», Mémoire de MAGISTER, 2014, page: 37,39
-

Annexe

Annexe

Annexe: Fitting du courbe $\log Z_{imag} = f(\log f)$ en (échelle logarithmique) aux différents périodes de temps d'immersions.

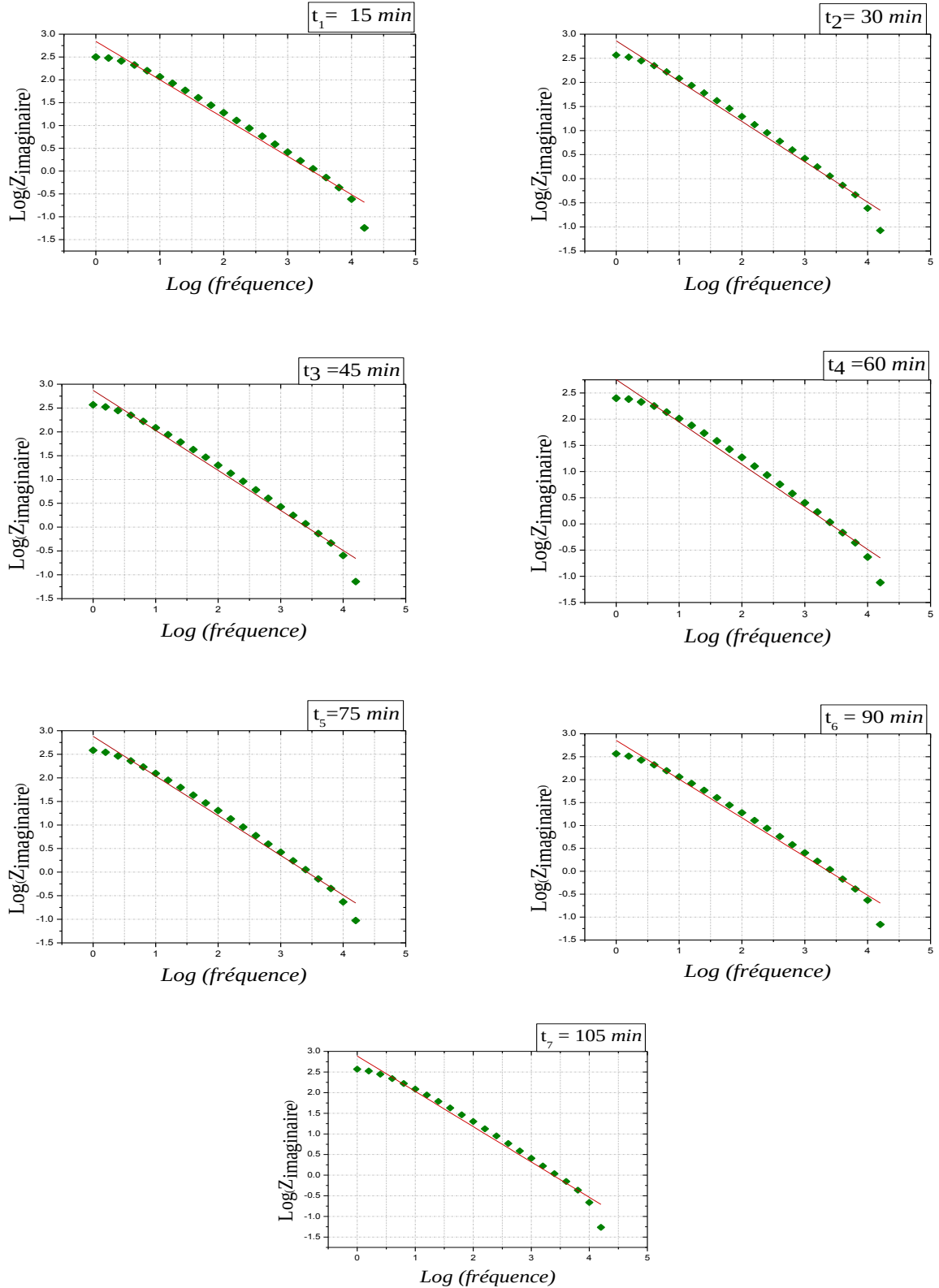


Figure.1 : Fitting du courbe $\log Z_{imag} = f(\log f)$ de la première expérience.

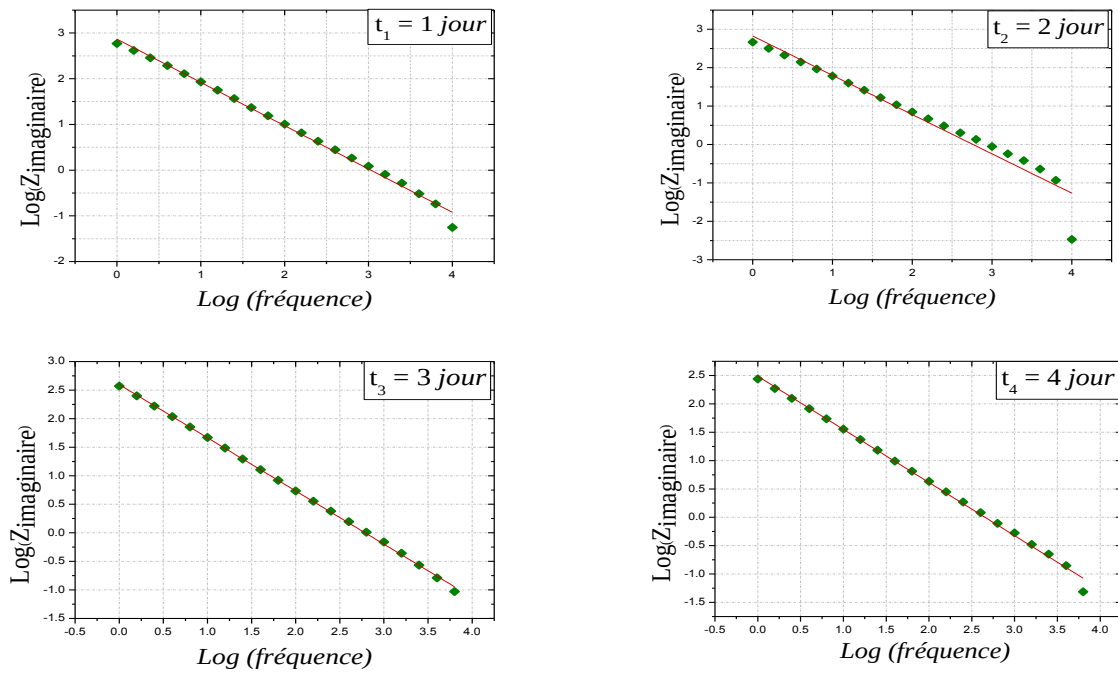


Figure.2 : Fitting du courbe $\log Z_{\text{imag}} = f(\log f)$ de la deuxième expérience.

الملخص:

الهدف من هذا العمل هو تقدير حجم كتلة الماء المترسبة من كبريتات الكالسيوم على سطح معدني، في هذه الحالة تقوم التقنيات المستخدمة في مقاومة التحليل الطيفي الكهروكيميائية. لتحديد سمك على سطح إلكترود من الحديد الصلب XC70 ، بينما تبعه حساب ثابت الطبقة المزدوجة الكهروكيميائية. ودراسة الوظائف الترموديناميكية للامتزاز جزيئات الماء.

الكلمات المفتاحية: الرواسب؛ كبريتات الكالسيوم ؛ المياه الجوفية؛ مطيافية الممانعة الكهروكيميائية (EIS).

Abstract:

The aim of this work is the quantification of the mass of water adsorbed from the precipitation of calcium sulfate on a metal surface of carbon steel; in this case the techniques used are based on the electrochemical impedance spectroscopy. For determining the thickness on a precipitated XC70 carbon steel electrode, followed by calculating the constant of electrochemical double layer; ended by studding the thermodynamic functions of adsorption of water molecules.

Keywords: Deposits; calcium sulfate; power generation; water formation; electrochemical impedance spectroscopy (EIS).

Résumé:

Le but de ce travail c'est la quantification de la masse d'eau adsorbée de la précipitation du sulfate de calcium sur une surface métallique d'un acier carbone, dans ce cas les techniques utilisées sont basées sur la spectroscopie d'impédance électrochimique. Pour détermination de l'épaisseur précipitée sur une électrode d'acier carbonique XC70, suite on calcule la constante de double couche électrochimique et les fonctions thermodynamiques d'adsorption des molécules d'eau.

Mots clés : Dépôts ; sulfate de calcium ; production assistée ; eau de gisement; spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).