

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

**UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES**



Faculté des Sciences

## **Thèse de Doctorat**

Présentée par

**LABRAOUI- DJALLAL Karima**

Filière : Sciences Chimiques  
Option : Chimie appliquée

---

### **Étude de l'efficacité des inhibiteurs de dépôts de Sulfate de Baryum par les méthodes électrochimiques et gravimétrique**

---

**Devant le jury :**

ALIOUCHE	Djamel	Professeur	UMBB	Président
KELLOU	Farida	Professeur	USTHB	Examinatrice
BENCHETTARA	Abdelkader	Professeur	USTHB	Examineur
DJELALI	Nacer Eddine	Professeur	UMBB	Examineur
KADRI	Abdelaziz	Professeur	UMMTO	Examineur
BOUNOUGHAZ	Moussa	Professeur	UMBB	Promoteur

Année Universitaire : 2016/2017

## **Remerciements**

*Ce travail a été réalisé dans les laboratoires suivants:*

- *Laboratoire de Corrosion de l'Institut Algérien du Pétrole IAP, Boumerdès.*
- *Laboratoire de Traitement des Eaux et Laboratoire de Corrosion de la Division Laboratoires de SONATRACH (ex : CRD), Boumerdès.*
- *Laboratoire de traitement et mise en forme des polymères fibreux LTMFPF- Faculté des Sciences de l'Ingénieur, Université M'Hamed Bougara, Boumerdès - UMBB.*

*Je tiens à remercier, les responsables et intervenants au sein de ces laboratoires de m'avoir accueilli et d'avoir mis à ma disposition les moyens nécessaires pour réaliser ce travail.*

*Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à Monsieur ALIOUCHE, Directeur du Laboratoire des Traitements et Mise en forme des Polymères Fibreux, pour le parrainage de ce travail, d'une part, et d'avoir accepté d'être Président du Jury, d'autre part.*

*Je tiens à adresser mes remerciements aux membres du Jury Madame KELLOU, Monsieur BENCHETTARA, Monsieur DJELALI et Monsieur KADRI pour l'honneur qu'ils m'ont fait d'accepter de juger ce travail.*

*Je remercie Monsieur BOUNOUGHAZ Moussa, professeur de l'université de Boumerdès, qui m'a encadrée et dirigée tout au long du projet. Il m'a permis d'évoluer dans le domaine complexe qu'est l'électrochimie. Je suis sincèrement reconnaissante des connaissances, des bons conseils, des encouragements qu'il m'a réservés tout au long de mon travail. Plus particulièrement je le remercie pour sa patience, son aide précieuse et son écoute permanente.*

*Je tiens à exprimer ma gratitude à Madame SI SALAH, enseignante de l'IAP, de m'avoir facilité l'intégration dans son laboratoire ainsi qu'à Monsieur BENAKLI, du même institut, pour son aide précieuse.*

*J'adresse mes plus vifs et sincères remerciements à Mr ELIAS et Mr YEFSAH enseignants à l'université de Tizi-Ouzou pour m'avoir aidé à réaliser les analyses par MEB.*

*Je ne saurais remercier suffisamment Mademoiselle ZEKRI Ouardia, Maître de conférences à l'université de BabEzzouar, de toutes les actions faites, paroles dites, services rendus, conseils promulgués qui font d'elle une personne qu'on ne peut jamais oublier.*

*Bien sûr, l'atteinte de ces objectifs n'aurait pas été possible sans l'aide des membres de ma famille. Je souhaite les remercier pour leur soutien et leur patience tout au long de ce travail.*

---

## Résumé

L'objectif principal de ce travail de thèse a été de déterminer l'efficacité d'inhibiteurs de dépôts de Sulfate de Baryum sur des surfaces métalliques. Ce type de dépôts survient, particulièrement, dans l'industrie pétrolière, notamment, lorsque l'eau injectée pour la récupération d'hydrocarbures est incompatible avec l'eau de gisement. La première partie du travail a été consacrée à l'étude de la formation des dépôts suivie d'une seconde partie traitant de leur inhibition. En ce sens, dans le cadre de la partie formation des dépôts, en premier lieu, des mesures gravimétriques sur les dépôts obtenus à partir de mélanges d'eaux incompatibles, formées d'une eau d'injection sulfatée et d'une eau de gisement riche en baryum, ont été effectuées. Elles ont permis d'étudier d'une manière quantitative les dépôts constitués en solution et leur inhibition. En second lieu, des mesures électrochimiques ont été réalisées sur des électrodes en acier de type API 5L-X70 plongées dans des solutions d'un mélange incompatible formé d'une eau d'injection et d'une eau de gisement. Ces essais ont permis la détermination du rapport de mélange qui conduit à la formation du maximum de dépôt sur la surface de l'électrode. L'influence du temps d'immersion sur les processus de déposition de solides en l'absence d'un inhibiteur a, par ailleurs, été étudiée par le biais des mesures électrochimiques (courbes de polarisation, courbes de potentiel d'abandon et spectroscopie d'impédance électrochimique). Comme prévisible, il a été constaté que l'importance des dépôts en surface augmente avec le temps d'immersion. Les analyses de la diffraction aux rayons X des surfaces de ces électrodes, suggèrent que la couche de dépôt qui les recouvre est constituée principalement de Sulfate de Baryum. Pour la partie inhibition des dépôts, l'étude a été consacrée à l'évaluation du pouvoir inhibiteur de deux familles de composés. Ces composés sont pour la première famille, des poly électrolytes à base de phosphonates et pour la seconde des polyacrylates-esters qui sont des inhibiteurs de dépôt commerciaux. L'influence de ces composés sur les processus de formation des dépôts sur le substrat métallique est déterminée à l'aide des mesures électrochimiques (la spectroscopie d'impédance électrochimique SIE et la chronoampérométrie CA). Les résultats des mesures ont permis de mieux comprendre les mécanismes d'action de chaque inhibiteur à savoir leur pouvoir d'inhibition au stade de la nucléation et/ou lors de la croissance cristalline sur le métal. Les mesures EIS ont révélé que les produits testés possèdent effectivement des propriétés inhibitrices mais à des concentrations inférieures à 100 ppm pour un temps de séjour de l'ordre de 48 h. En effet, il a été constaté que l'augmentation du temps d'immersion et de la concentration de ces inhibiteurs influent sensiblement sur leur comportement vis-à-vis du substrat au point de pouvoir former une couche de film protecteur à la surface du métal.

**Mots clés :** Sulfate de baryum, eau incompatible, eau d'injection, eau de gisement, spectroscopie d'impédance électrochimique et méthode gravimétrique.

## ملخص

الهدف من هذا البحث هو تحديد فعالية مواد مضادة للترسب المستخدمة ضد تشكل رواسب كبريتات الباريوم على سطح المعادن التي تحدث، خاصة في قطاع النفط. ولهذا الغرض، تمت دراسة وزن الرواسب الناتجة عن مزج ماء الحقن ذو التركيز، العالي لأيون الكبريتات مع ماء المتكون الصخري الذي يحوي تركيزات عالية لأيونات الكالسيوم، الباريوم والسترنشيوم باستخدام طريقة التحليل الوزني، اولاً، ثم أجريت قياسات كهروكيميائية على عينات من الاقطاب الكهربية مصنوعة من معدن الحديد مغمورة في مزيج متكون من نوعين غير متكافئين من الماء. هذه الاختبارات سمحت بتحديد نسبة المزيج التي تؤدي الى تشكل كمية كبيرة من الراسب في محلول الماء و على سطح الحديد. كما تم دراسة تأثير وقت الغمر في الماء على كمية الراسب المتكون من مواد صلبة و ذلك في غياب المضادات الترسب عن طريق القياسات الكهروكيميائية (منحنيات الاستقطاب، التحليل الطيفي لمقاومة الكهروكيميائية). كما هو متوقع، فقد وجد أن كمية الراسب على السطح تزداد مع وقت الغمر للقطع الحديدية في ممزوج الماء. التحاليل بالأشعة السينية تشير إلى أن الطبقة المشكلة على مساحة الحديد تتكون أساساً من كبريتات الباريوم. الدراسة الثانية خصصت لتقييم مدى تأثير المواد المضادة للترسب

متكونة من مركبات الفوسفونات و استرات بولي أكريلات. اسلوب فعالية هذه المركبات اتجاه الرواسب تم تحديدها باستخدام القياسات الكهروكيميائية. وقد سمحت النتائج المحصلة عليها بفهم آليات تفاعل كل المركبات و معرفة قوة تأثيرها أثناء مرحلة التنويه أو نمو بلورات الراسب. كشفت هذه الدراسات ان المواد التي تم اختبارها تمتلك خصائص منع الترسيب بتركيزات أقل من 100 جزء بالمليون وتستغرق مدة تفاعلها 48 ساعة تقريبا. أن زيادة وقت الغمر وتركيز هذه المواد تؤثر تأثيرا كبيرا على منع تشكل الرواسب وهي قادرة إلى حد ما على تشكيل طبقة غشاء وقائية لسطح المعدن. **كلمات البحث:** كبريتات الباريوم، مياه غير متكافئة، مياه الحقن، مياه متكون الصخري، التحليل الطيفي لمقاومة الكهروكيميائية و قياس الوزن.

### Abstract

The main objective of this thesis was to assess the effectiveness of barium sulphate scale inhibitors on metallic surfaces. This type of scale deposits occur, particularly, in the petroleum industry, when injection water used for enhanced recovery is incompatible with the water in the field. The first part of this project is dedicated to the study of the scale formation while the second part covers the scale inhibition. In this regard, within the part of scale formation study, as a first step, gravimetric measurements of deposits resulting from the mixture of incompatible waters, constituted of injection water, with high concentration of sulfate ions, and formation water, with high concentrations of calcium, barium, and strontium ions, are carried out. These allowed the quantitative study of the deposits obtained in the solution and their inhibition. As a second step, electrochemical measurements were performed on API 5L-X70 steel electrodes immersed in mixed incompatible water solutions. Those tests made possible the determination of the mixture ratio which leads to the maximum deposit formation on the surface of the electrode. The influence of immersion time on the process of scale deposition in the absence of inhibitors has also been studied by electrochemical measurements (polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy EIS). As predictable, the surface deposits increases with immersion time. X-ray diffraction analysis of the surfaces of these electrodes suggests that the deposit layer covering them is mainly formed of barium sulphate. With regard to its scale inhibition part, the study with the evaluation of the inhibiting power of two families of compounds. Of those compounds, the first family is poly-electrolytes based on phosphonates and, for the second, polyacrylates esters which are commercial deposit inhibitors. The action of those compounds on the formation processes of deposits on the metal substrate is determined by electrochemical measurements (electrochemical impedance spectroscopy EIS and chrono-amperometry CA). The results of the EIS measurements made possible a better understand of the mechanisms of action of each inhibitor, namely their inhibiting power at the nucleation stage and/or during the crystal growth stage on the metal. The EIS measurements revealed that the products tested did indeed have inhibitory properties but at concentrations of lower than 100 ppm for an immersion time in the order of 48 h. Indeed, it has been found that the increase in the immersion time and the concentration of those inhibitors substantially influence their behavior againts the substrate so as to be able to form a layer of protective film on the surface of the metal .

**Key words:** Barium sulphate, incompatible water, injection water, formation water, electrochemical impedance spectroscopy EIS and gravimetric method.

---

<b>Sommaire</b>		page
<b>Introduction</b>		1
<b>Chapitre I</b>	<b>Étude bibliographique : Formation et Inhibition des dépôts - Méthodes d'études</b>	5
<b>I.1</b>	<b>Les dépôts</b>	<b>5</b>
I.1.1	Généralité	5
I.1.1.1	Les conditions de formation de dépôt	5
I.1.1.2	Les principales causes de formation des dépôts	6
I.1.2	Étude de l'incompatibilité des eaux	9
I.1.3	La prévision de la formation de dépôt	9
I.1.4	La solubilité et la sursaturation	10
I.1.4.1	Relation entre la solubilité et le produit de solubilité	11
I.1.4.2	Facteurs influant sur la solubilité	11
I.1.4.3	Formation des précipités	12
I.1.4.4	Différence entre précipitation et dépôt en surface	12
I.1.5	Généralité sur la cristallisation	13
I.1.5.1	Germination	13
I.1.5.2	Croissance cristalline	13
I.1.5.3	Agglomération et agrégation	14
I.1.6	Sulfate de baryum	14
I.1.6.1	Structure cristalline du sulfate de baryum	14
I.1.6.2	Cinétique de croissance de dépôt du sulfate de baryum	15
I.1.6.3	Solubilité du BaSO <sub>4</sub>	15
I.1.6.4	Effet de certains paramètres sur la formation de BaSO <sub>4</sub>	16
I.1.6.5	Taux de Saturation	17
I.1.6.6	Formation hétérogène de BaSO <sub>4</sub>	18
I.1.6.7	Inhibition de BaSO <sub>4</sub>	19
<b>I.2</b>	<b>Les inhibiteurs de dépôts</b>	<b>19</b>
I.2.1	Propriétés des inhibiteurs de dépôts	21
I.2.2	Mécanismes de l'inhibition	21
I.2.3	Types d'inhibiteurs	23
I.2.3.1	Les inhibiteurs polymériques	26
I.2.4	Facteurs influant sur la performance des inhibiteurs de dépôts	27
<b>I.3</b>	<b>Synthèse bibliographique sur les travaux réalisés</b>	<b>29</b>
<b>I.4</b>	<b>Techniques d'études</b>	<b>34</b>
I.4.1	La gravimétrie	34
I.4.2	La turbidité	34
I.4.3	La photométrie de flamme	35
I.4.4	Méthodes électrochimiques	35
I.4.4.1	Méthodes stationnaires	
	➤ Suivi du potentiel en circuit ouvert	35
	➤ Courbes de polarisation	36

---

I.4.4.2	Méthodes transitoires	36
	➤ Chronoampérométrie	36
	➤ La spectroscopie d'impédance électrochimique SIE	37
	✓ Généralité	37
	✓ Représentation dans le plan de Nyquist	39
	✓ Représentation dans le plan de Bode	39
	✓ Différents phénomènes à l'interface électrode/électrolyte	40
	✓ Circuits électriques équivalents CEE	46
I.4.5	Méthodes de caractérisation de surface	49
I.4.5.1	Microscopie électronique à balayage (MEB)	49
I.4.5.2	Diffraction des rayons X	49
I.5	Conclusion	49
<b>Chapitre II</b>	<b>Techniques et conditions expérimentales</b>	
II.1	Les échantillons d'eaux	50
II.2	Les dépôts en solution	52
II.2.1	Étude de l'incompatibilité des eaux par gravimétrie	52
II.2.2	Étude de l'inhibition des dépôts par la turbidité	52
II.3	Dépôts de surface : études électrochimiques	53
II.3.1	Matériels électrochimiques	53
II.3.1.1	Cellule électrochimique	53
II.3.1.2	Électrode de référence et contre électrode	53
II.3.1.3	Électrode de travail	53
II.3.1.4	Solution électrolyte	53
II.3.2	Techniques électrochimiques	54
II.3.2.1	La spectroscopie d'impédance électrochimique SIE	54
II.3.2.2	La chronoampérométrie CA	54
II.3.3	Les mesures en absence d'inhibiteurs de dépôts	54
II.3.3.1	Les mélanges d'immersion	54
II.3.3.2	Formation des dépôts en surface	55
II.3.3.3	Influence du temps d'immersion	55
II.3.4	En présence d'inhibiteurs de dépôts	55
II.3.4.1	Les inhibiteurs de dépôts	55
II.3.4.2	Mode opératoire	55
II.4	Analyses de surface	56
<b>Chapitre III</b>	<b>Résultats et discussions</b>	
<b>Partie 1</b>	<b>Formation et caractérisation du dépôt de sulfate de baryum</b>	
III.1.1	Méthode gravimétrique	57
III.1.1.1	Étude de l'incompatibilité des eaux	57
III.1.1.2	Caractérisation du dépôt par DRX et MEB	61
III.1.2	Méthode électrochimiques	62
III.1.2.1.	Résultats de l'impédance électrochimique	62
III.1.2.2	Résultats de la chronoampérométrie	65
III.1.3	Effet du temps d'immersion	66
III.1.3.1	Suivi du potentiel abandon	66

---

III.1.3.2	Courbes de polarisation	67
III.1.3.3	Mesures d'impédance EIS	68
III.1.3.4	Circuit électrique équivalent CEE	73
III.1.4	Précipitation à potentiel imposé	74
III.1.5	Caractérisation de surfaces	76
III.1.5.1	Analyse par DRX	76
III.1.5.2	Examen au MEB	76
III.1.6	Conclusion	77
<b>Partie 2</b>	<b>Inhibition du dépôt de sulfate de baryum</b>	<b>79</b>
III.2.1	Étude gravimétrique et turbidimétrique	79
III.2.1.1	Détermination de l'efficacité des anti-dépôts	79
III.2.2	Études Electrochimiques	81
III.2.2.1	<b>Inhibiteur A</b>	81
III.2.2.1.1	Suivi du potentiel abandon	81
III.2.2.1.2	Courbes de polarisation	82
III.2.2.1.3	Courbes chronoampérométriques	83
III.2.2.1.4	Les spectres d'impédance	84
III.2.2.1.5	Effet du temps d'immersion	84
III.2.2.1.6	Effet des temps d'immersion importants	85
III.2.2.2	<b>Inhibiteur B</b>	91
III.2.2.2.1	Chronoampérométrie	91
III.2.2.2.2	Spesctres d'impédance	92
III.2.2.2.3	Effet des temps d'immersion importants	93
III.2.2.3	<b>Inhibiteur C</b>	97
III.2.2.3.1	Chronoampérométrie	97
III.2.2.3.2	Les spectres d'impédance	98
III.2.2.3.3	Effets des temps d'immersion importants	99
III.2.2.3.4	Circuit électrique équivalent en présence d'inhibiteur C	104
III.2.3	Pouvoir inhibiteur	104
III.2.3.1	Évaluation de l'efficacité des anti-dépôts	108
III.2.4	Conclusion	109
<b>Conclusion et perspectives</b>		<b>111</b>
<b>Références Bibliographiques</b>		<b>110</b>
<b>Annexes</b>		<b>122</b>

---

*Symboles et Abréviations*

$A_xB_y$	<i>Formule du solide ionique</i>
AC	<i>Composé insoluble</i>
$A^-$	<i>Espèce anionique</i>
$a, b, c$	<i>Paramètres de maille</i>
$a_{SO_4^{2-}} \text{ libre}$	<i>Activité du <math>SO_4^{2-}</math></i>
$a_{Ba^{2+}} \text{ libre}$	<i>Activité du composé <math>Ba^{2+}</math></i>
$BaSO_4$	<i>Sulfate de Baryum</i>
$BaSO_4 (aq)^0$	<i>Complexe de paire d'ions de sulfate de baryum</i>
BF	<i>Module à basses fréquences</i>
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	<i>Gypse</i>
$C^+$	<i>Espèce cationique</i>
$C_0$	<i>Concentration initiale</i>
$C_{Ba^{+2}} \text{ libre}$	<i>Concentration des ions Baryum libres en solution</i>
$C_{SO_4^{2-}} \text{ libre}$	<i>Concentration des ions sulfates libres en solution</i>
CA	<i>Chrono-ampérométrie</i>
$CaSO_4$	<i>Sulfate de calcium</i>
$CaCO_3$	<i>Carbonate de calcium</i>
$C_d$	<i>Capacité de double couche</i>
CEG	<i>Chronoélectrogravimétrie</i>
CPE	<i>Élément à phase constante</i>
$\Delta E$	<i>Perturbation sinusoïdale</i>
DETPMP	<i>Diéthylène triamine penta (acide méthylène phosphonique) hexa phosphonate</i>
DRX	<i>Diffraction des rayons X</i>
DRXS	<i>Diffraction des rayons X synchrotron</i>
DTPA	<i>Acide diéthylène triamine penta acétique</i>
E	<i>Potentiel</i>
E <sub>corr</sub>	<i>Potentiel de corrosion</i>
ECS	<i>Électrode au calomel saturé</i>
EDTA	<i>Acide éthylène diamine tétra acétique</i>
EG	<i>Eau de gisement ou de formation</i>
EI	<i>Efficacité de l'inhibiteur</i>
ET	<i>Electrode de travail</i>
ER	<i>Electrode de référence</i>
f	<i>Fréquence en (Hz)</i>
$\emptyset$	<i>Déphasage du courant</i>
FTIR	<i>Infra Rouge à Transformé de Fourier</i>
$\gamma_{\pm}$	<i>Coefficient d'activité moyen</i>
HF	<i>module à hautes fréquences</i>
HMTMPMP	<i>Bis-hexaméthylène triamine penta kis (acide méthylène phosphonique) penta phosphonate</i>
I	<i>Courant</i>
$I_{res}$	<i>Courant résiduel</i>
ICP-AES	<i>Plasma à couplage inductif et spectrométrie d'émission atomique</i>
IE	<i>Indice d'étalonnage</i>
ID	<i>Inhibiteur de dépôt</i>
IDBP	<i>Inhibiteurs de dépôts à base de phosphonates</i>



---

$K_{sp}$	<i>Produit de solubilité</i>
$K_{ip}$	<i>Constante d'équilibre entre les ions complexes et les ions libres</i>
MAP	<i>Manque à produire</i>
MEB	<i>Microscope électronique à balayage</i>
mg/L	<i>Milligramme par litre</i>
MIC	<i>Concentration minimum d'inhibiteur</i>
MRN	<i>Matières radioactives naturelles</i>
$\omega$	<i>pulsation (en <math>\text{rad}^{-1}</math>)</i>
P	<i>Pression</i>
pmma	<i>Groupe de système cristallographique</i>
PMPA	<i>Amine poly-phosphino poly méthylé</i>
PPCA	<i>Acide poly-phosphino carboxylique</i>
ppm	<i>Unité de concentration : partie par million</i>
PSIG	<i>Unité de pression : Livres par Pouce Carré ; PSIG : 1 PSIG = 1,082198 Bar</i>
$\text{PO}_4^{3-}$	<i>Ion orthophosphate</i>
PVS	<i>Polyvinyl sulphonate</i>
$Q_{sp}$	<i>Produit des concentrations initiales</i>
R	<i>Taux d'ions libres</i>
$R_e$	<i>Résistance du film</i>
$R_f$	<i>Résistance de l'électrolyte</i>
R	<i>Constante molaire des gaz</i>
$R_t$	<i>Résistance de transfert de charge</i>
$R_{polar}$	<i>Résistance de polarisation</i>
S	<i>Sursaturation</i>
s	<i>Solubilité</i>
$S_a$	<i>Sursaturation en fonction de l'activité</i>
SI	<i>Indice de saturation</i>
SIE	<i>Spectroscopie d'Impédance Electrochimique</i>
SR	<i>Taux de saturation</i>
STD	<i>Système de détartrage</i>
$\text{SrSO}_4$	<i>Sulfate de strontium</i>
T	<i>Température</i>
$t_e$	<i>Temps d'entartrage</i>
TFT	<i>Tin Fouyé Tabankort</i>
UNIQUAC	<i>Universal QUAsiChemical est un modèle de <u>coefficient d'activité</u> utilisé dans la description des équilibres entre phases</i>
USD	<i>Dollar des États Unis d'Amérique</i>

---

---

**Liste des figures**
**Chapitre I**

- Figure I.1** Représentation de la sursaturation et précipitation de dépôt de sulfate de baryum, formé pendant le cycle d'injection de l'eau de mer dans un puits
- Figure I.2** Les structures de type d'espèces d'inhibiteur de dépôts déployés dans un traitement de compression (Boak L.S, 2012).
- Figure I.3** Courbe type de la chronoampérométrie (CA)
- Figure I.4** Schéma de principe d'impédance électrochimique
- Figure I.5** Représentation des diagrammes d'impédance dans le plan complexe de Nyquist
- Figure I.6** Tracés des diagrammes d'impédance selon la représentation de Bode
- Figure I.7** Impédance électrochimique dans le plan complexe de Nyquist dans le cas d'une cinétique d'activation
- Figure I.8** Déphasage observé au niveau du repère spectre : (a) cas idéal, (b) spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques
- Figure I.9** Diagramme d'impédance correspondant à l'interface métal/électrolyte après adsorption et formation d'un film à la surface
- Figure I.10** Diagramme d'impédance correspondant à l'interface métal/électrolyte après adsorption et formation d'un film à la surface
- Figure I.11** Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'un cinétique de diffusion à couche infinie
- Figure I.12** Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion dans une couche à épaisseur finie.
- Figure I.13** Modèles électriques et spectres d'impédance associés (ET : électrode de travail et ER : électrode de référence).

**Chapitre II**

- Figure II.1** Schéma du dispositif expérimental utilisé lors des mesures électrochimiques

**Chapitre III**

- Partie I**
- Figure III.1.1** Taux de saturation calculé théoriquement et masse de dépôt expérimentale en fonction des pourcentages de l'eau d'injection.
- Figure III.1.2** Valeurs théoriques et expérimentales des teneurs en sulfate de baryum en fonction du pourcentage d'eau d'injection.
- Figure III.1.3** Diffractogramme du composé BaSO<sub>4</sub>
- Figure III.1.4** Photomicrographies MEB du dépôt homogène de BaSO<sub>4</sub> obtenu au rapport de mélange d'eau d'injection /eau de gisement à 50:50.
- Figure III.1.5** Diagrammes d'impédance électrochimique relevés au potentiel de corrosion après 48 h d'immersion dans les solutions de mélange eau d'injection/eau de gisement
- Figure III.1.6** Courbes chronoampérométriques CA des eaux d'injection et de gisement et de leur mélange.
- Figure III.1.7** Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier immergé dans les solutions de mélanges (eau d'injection/eau de gisement) à 50/50 pour différents temps d'immersion et le métal sans immersion (0h d'immersion)
- Figure III.1.8** Suivi du potentiel de polarisation en circuit ouvert de l'électrode en acier X70 immergé dans la solution à différent temps d'immersion
- Figure III.1.9** Spectres d'impédance obtenus sur des électrodes en acier au carbone recouvertes de dépôt au cours des temps d'immersion différents.
- Figure III.1.10** a) Circuit électrique équivalent de l'interface dépôt/solution et b) : Spectre d'impédance expérimental de 48 h d'immersion et le spectre simulé
-

- 
- correspondant.
- Figure III.1.11** Spectres d'impédance obtenus (a) par voie électrochimique à  $-1$  V/ECS et (b) par immersion durant 48 h
- Figure III.1.12** Diffractogrammes obtenus sur : substrat en acier au carbone (Rouge et substrat avec dépôt de sulfate baryum (Bleu).
- Figure III.1.13** Photomicrographies MEB obtenues sur la surface de l'acier API 5L-X65 recouverte de dépôt de sulfate de baryum après immersion dans une solution de mélange pendant 48 h.
- Chapitre III** **Partie 2**
- Figure III.2.1** Tracé des masses de dépôt en fonction des concentrations en inhibiteurs de dépôts A, B et C
- Figure III.2.2** Suivi du potentiel d'abandon de l'acier après 48h d'immersion dans le mélange en présence d'inhibiteur A.
- Figure III.2.3** Courbes de polarisations obtenues, en présence de l'inhibiteur de dépôt A à différentes concentrations, pour le métal à blanc et avec dépôt.
- Figure III.2.4** Courbes chronoampérométriques obtenues en présence de A dans l'électrolyte à diverses concentrations
- Figure III.2.5** Diagrammes d'impédance pour les électrodes immergées dans les solutions de mélange pendant 48 h d'immersion en présence et en absence d'inhibiteur A.
- Figure III.2.5'** Diagrammes d'impédance en présence de 75 ppm d'inhibiteur A pour différents temps d'immersion.
- Figure III.2.6** Diagrammes d'impédance des électrodes immergées dans les solutions de mélange en présence de A pendant 3 jours (à 75 ppm) et 7 jours (à 100 et 200 ppm)
- Figure III.2.7** Courbes chronoampérométriques enregistrées en présence de l'inhibiteur B à différentes concentrations au potentiel imposé de  $-1$  V/ECS
- Figure III.2.8** Diagrammes d'impédance pour les électrodes immergées dans les solutions de mélange pendant 48 h d'immersion en présence et en absence d'inhibiteur B.
- Figure III.2.9** Spectres d'impédance électrochimique enregistrés en présence de l'inhibiteur de dépôt B à différentes concentrations de 100 et 200 ppm (3 et 7 jours).
- Figure III.2.10** Courbes chronoampérométriques enregistrées à différentes concentrations de l'inhibiteur C au potentiel imposé de  $-1$  V/ECS
- Figure III.2.11** Diagrammes d'impédance enregistrés à 2 jours d'immersion en présence de l'inhibiteur C
- Figure III.2.12** Diagrammes d'impédance enregistrés à 3 jours d'immersion en présence de l'inhibiteur C à 50 et 75 ppm.
- Figure III.2.13** Spectres d'impédance électrochimique enregistrés en présence de l'inhibiteur de dépôt C à différentes concentrations de 100 et 500 ppm (2 et 7 jours).
- Figure III.2.14** a) Circuit électrique équivalent de l'interface électrode/dépôt/solution en présence de l'inhibiteur, b) Spectre d'impédance expérimental de l'électrode, traitée par 75 ppm de l'inhibiteur de dépôt C pendant 48h, et son spectre simulé.
- Figure III.2.15** Spectres d'impédance électrochimique enregistrés en présence des inhibiteurs de dépôt A, B et C à une concentration de 75 ppm (48 h).
-

- Figure III.2.16** Spectres d'impédance électrochimique enregistrés en présence des inhibiteurs de dépôt A, B et C à une concentration de 75 ppm (72 h).
- Figure A.1** Schémas 1 et 2 représentent le processus de récupération par injection d'eau dans les systèmes de production et schéma 3 dépôt de tartre dans les canalisations
- Figure A.2** Solubilité des espèces minérales en fonction de la température (a), pression (b) et salinité (c) (adaptation de Crabtree et al., 1999)
- Figure B.1** Représentations graphiques des résultats de la gravimétrie et de la turbidité sur des échantillons de mélanges en absence d'inhibiteurs (R : Eau Réelle et S : Eau de synthèse)

#### Liste des Tableaux

- Tableau I.5** Formules développées des principaux inhibiteurs de dépôt.
- Tableau II.1** Résultats des analyses des compositions chimiques de l'eau d'injection et de l'eau de formation de « Tin Fouyé Tabankort TFT »
- Tableau II.2** Les caractéristiques physico-chimique des eaux réelles
- Tableau III.1.1** Résultats expérimentaux et théoriques de mélange de solutions réelles incompatibles de la région de TFT dans les conditions de surface.
- Tableau III.1.2** Paramètres extraits des diagrammes d'impédance de Nyquist pour différents temps d'immersion
- Tableau III.2.1** Paramètres caractéristiques des mesures de l'impédance en présence de A
- Tableau III.2.2** Paramètres caractéristiques des mesures de l'impédance
- Tableau III.2.3** Paramètres caractéristiques des mesures de l'impédance
- Tableau III.2.4** Les valeurs de l'efficacité calculées à partir de la relation (1) pour les trois inhibiteurs à différentes concentrations à 48 h d'immersion.

## Introduction

L'incrustation de dépôts dans les systèmes de production est un phénomène répandu dans de nombreuses provinces pétrolières continentales ou en offshore à travers le monde. Ce phénomène peut survenir à tout moment en amont et/ou en aval lorsqu'il y a modifications des conditions thermodynamiques internes du réservoir. En effet, celles-ci favorisent l'apparition de nombreux phénomènes physico-chimiques tels que ceux induisant des dépôts minéraux.

Les dépôts ainsi formés, obstruent, d'une part, les pores micrométriques de la formation rocheuse, et d'autre part, adhèrent aux surfaces métalliques et bouchent, ainsi, les tubes (tubing) des puits, les pompes, les lignes d'évacuation, les manifolds et vannes automatiques. Ces installations de production sont, à termes, bloquées rendant ainsi le processus de production difficile avec des conséquences économiques évidentes (Jordan 2000, Charleston 1970)

En général, les types de dépôts de "tartres minéraux" les plus fréquents dans les gisements de pétrole sont les carbonates et les sulfates. Il s'agit, particulièrement, de dépôts de carbonates de calcium  $\text{CaCO}_3$  et de sulfates de baryum  $\text{BaSO}_4$  (ou de strontium ou de calcium). Cependant, d'autres dépôts peuvent aussi se former comme les naphthénates de calcium ou de sodium (Monsempès T, 2000), les asphaltènes, les cires, les hydrates et les sulfures de plomb, de fer et de zinc ou les halogénures, induisant des problèmes d'exploitation spécifiques (Graham, G.M2000c).

Les différents changements des conditions d'exploitation des gisements pétroliers sont à l'origine, ou tout au moins, favorables à la formation des dépôts de carbonates et de sulfates. A titre d'exemple, le dépôt de carbonates se forme principalement en raison de la diminution de la pression et de la température dans les gisements. L'altération de ces conditions d'exploitation induisent la libération de dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  dans la solution, ce qui augmente le pH de la solution, provoquant, ainsi, le dépôt des carbonates.

Le dépôt de sulfates, quant à lui, se produit par suite du mélange d'eaux incompatibles, une eau de formation (gisement) contenant des ions baryum, calcium et/ou strontium avec une eau d'injection sulfatée, comme une saumure de type eau de mer. L'eau est habituellement injectée pour maintenir la pression du puits, afin de permettre l'écoulement continu de liquide requis pour la production. La barytine ( $\text{BaSO}_4$ ) est un minéral très insoluble qui se dépose et s'accroche sur les parois métalliques du matériel divers d'extraction des hydrocarbures.

En effet, l'acier au carbone, matériau très utilisé dans les canalisations de production de pétrole, est très enclin à la corrosion et/ou à l'entartrage dans les environnements contenant le CO<sub>2</sub> ou des sels carbonates ou des sulfates. Ces derniers provoquent le bouchage des puits et autres canalisations d'évacuation et complication supplémentaire, ils résistent aux traitements chimiques et mécaniques (Cowan and Weintritt, 1976) qui sont des techniques traditionnellement utilisées pour supprimer les tartres.

En effet, le traitement de ces dépôts représente un réel défi pour les pétroliers, qui sont à la recherche de solutions efficaces et radicales à ce problème. Le nettoyage mécanique ou par traitement préventif pendant l'exploitation ainsi que le temps d'arrêt, le cas échéant, de la production peuvent engendrer des charges financières estimées en millions de dollars US par an et cela peut avoir un impact économique défavorable considérable en terme global pour les projets en exploitation. Le champ de Tin Fouyé Tabankort situé à 1200 km au Sud-Est d'Alger, dans le bassin d'Illizi, produit du gaz et de l'huile depuis la découverte, en 1967, du réservoir Ordovicien à 1645 m de profondeur. L'injection d'eau a été mise en œuvre en 1980, afin d'améliorer la récupération d'huile par le maintien de la pression dans le réservoir. La ressource en eau d'injection produite par «gaz lift», se situe dans le grès du Lias reposant au-dessus de l'Ordovicien. Les premiers problèmes de dépôts de sulfates d'alcalino-terreux apparaissent en 1984 par le colmatage très rapide (en 20 jours) d'un puits producteur ayant, ainsi, nécessité un work over (maintenance et réparation des puits) et une stimulation acide des abords du puits.

Ces dépôts se forment en concrétions très dures, qui au niveau des puits, réduisent le flux d'huile aux abords et bouchent les perforations. Et au niveau des installations, bloquent les pipes, les collecteurs (manifolds), les séparateurs et les pompes d'expéditions, et conduisent à la fermeture du centre de séparation et du puits.

Les données relevées du rapport : « Réservoir-to-Tank et amélioration du système-production de TFT-Ordovicien », sur les pertes de la production en pétrole en raison de la formation du BaSO<sub>4</sub> en 2009, montrent un manque à produire (MAP) de 105 266 m<sup>3</sup>/an (soit environ 21,3 millions US Dollars/an) ou 288 m<sup>3</sup>/jour (soit 58 250 USD /jour).

La prévention par traitement chimique avec des inhibiteurs de dépôt est la seule solution utilisée pour maintenir

l'outil de production en état fonctionnel. Ainsi, pour éliminer ces dépôts et prévenir leur réapparition des travaux coûteux sont souvent nécessaires.

Jusqu'à présent, un grand nombre de techniques a été utilisé pour étudier le dépôt de sulfate de baryum, l'intérêt principal étant d'élucider le processus de précipitation en solution. La focalisation sur la cinétique de formation de  $\text{BaSO}_4$  en surface est apparue au cours de la dernière décennie, car il est devenu évident que les mécanismes et les taux de précipitation du sulfate de baryum en solution et en surface peuvent être différents.

Partant de ce constat, est apparu l'intérêt d'étudier la formation et l'inhibition de dépôts de sulfate de baryum  $\text{BaSO}_4$  sur des surfaces métalliques par des techniques électrochimiques et de déterminer la masse du précipité de  $\text{BaSO}_4$  en solution par la méthode gravimétrique.

Cette étude vise, en effet, à développer une compréhension fondamentale de la façon par laquelle les inhibiteurs de dépôt agissent sur la formation de dépôts de sulfate de baryum sur un substrat métallique, par le biais de mesures électrochimiques et comparer les résultats obtenus avec ceux de la gravimétrie.

La méthode gravimétrique est utilisée pour déterminer la quantité de sulfate de Baryum précipitée en solution à partir de mélanges d'eaux incompatibles. Ce dernier est constitué d'eau de formation (gisement) riche en ions baryum et d'eau d'injection sulfatée. Le dosage par précipitation homogène des sulfates de baryum (norme NF T90-009 : annexe B) dans ces mélanges est effectué en présence et en absence des inhibiteurs de dépôt.

Les techniques électrochimiques sont employées pour élucider les propriétés inhibitrices des substances utilisées dans les circuits d'injection, et décrire leur mécanisme d'action sur le dépôt de sulfate de baryum et les différents phénomènes survenant à l'interface métal/électrolyte. Il faut préciser, que cette étude a été réalisée en utilisant des électrodes en acier ordinaire pour étudier les phénomènes de déposition du sulfate de baryum à partir de solution de mélange des eaux d'injection et de gisement incompatibles.

Les résultats obtenus, nous ont permis (i) de caractériser les propriétés inhibitrices de chaque inhibiteur de dépôt de  $\text{BaSO}_4$  par rapport à l'électrode en acier utilisée et (ii) de déterminer leur efficacité optimale.

Les modèles de circuits électriques sont mis au point pour faciliter l'interprétation des résultats.

Le premier chapitre de cette thèse (Chapitre I) est consacré à la synthèse bibliographique. Il y est abordé tout d'abord la problématique que posent les dépôts dans l'industrie pétrolière et leur inhibition en s'appuyant sur divers exemples trouvés dans la littérature. En second lieu, l'ensemble des techniques expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude à savoir : les méthodes électrochimiques et gravimétrique sont décrites. Les techniques d'analyse complémentaires employées, telles que la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse de diffraction des rayons X (DRX) sont aussi exposées.

Dans le deuxième chapitre (Chapitre II), les conditions expérimentales sont détaillées de même que sont présentés les milieux formés de l'eau d'injection ainsi que celui de l'eau de gisement dans lequel ces travaux sont réalisés.

Les parties 1 et 2 du chapitres III, ont été consacrées à la présentation de l'ensemble des résultats obtenus et les interprétations suggérées.

Dans le chapitre III ; la partie 1 est consacrée à l'étude de l'incompatibilité des eaux par la méthode gravimétrique (NF90), ainsi qu'à l'étude électrochimique des mélanges des eaux par formation de dépôt à la surface des électrodes. Le dépôt formé est caractérisé par la diffraction des rayons X et par la microscopie électronique à balayage MEB.

Dans la deuxième partie du chapitre III, les inhibiteurs de dépôt, leur mode d'action et l'influence de leur concentration ont été étudiés, en utilisant les méthodes gravimétrique et électrochimiques. L'efficacité des trois inhibiteurs de dépôt a pu être déterminée à partir des résultats.

Dans le cadre d'une conclusion, sont relevés les résultats essentiels des essais réalisés au cours de ce travail expérimental sur les systèmes en présence et en absence des inhibiteurs. Quelques pistes sur les perspectives pouvant permettre d'optimiser les systèmes visés et en améliorer les résultats ont été identifiées.



---

# Chapitre I

## Synthèse Bibliographique :

### Formation et Inhibition de Dépôts

---

## **I.1 Les dépôts**

### **I.1.1 Généralité**

L'utilisation de l'eau comme liquide d'injection dans la récupération de pétrole ou comme fluide thermique dans les circuits de refroidissement pose un certain nombre de problèmes tels que la corrosion et l'entartrage. Le tartre est le plus problématique de la série de complications rencontrées dans le secteur industriel. Il est resté, au cours des années, une menace majeure qui appelle à des examens plus approfondis. Les désordres constatés dans les installations véhiculant de l'eau sont essentiellement liés à sa composition, à son pH, à sa température mais également à la nature du matériau et aux conditions d'exploitation des systèmes de transport de cette eau.

L'accumulation de dépôts est un processus aux conséquences négatives considérables dans les réservoirs de pétrole et de gaz avec des effets néfastes sur l'écoulement des fluides dans les puits et les roches-réservoirs. La conséquence évidente de la formation des dépôts incrustants est la restriction progressive de l'écoulement des fluides pouvant conduire au blocage total des installations de production (voir annexe B). Ce processus change essentiellement la perméabilité des sédiments par le bouchage des pores de la roche réservoir par les dépôts de matières solides (Bin Merdhah 2008, Moghadasi J 2008).

Les pertes économiques liées aux dépôts peuvent être importantes et les dégâts industriels et environnementaux provoqués sont principalement :

- la réduction de la section de passage des canalisations avec la dégradation de l'état de surface par les tartres adhérents augmentant les pertes de charge et par conséquent les dépenses énergétiques liées à la circulation des fluides (Imhamed SAA, 2012 ; Poyet JP, 2002).
- l'accumulation de dépôts compromet la sécurité en causant des dommages aux équipements de production, tels que pompes électriques (Mackay, 2003) et constitue aussi un danger pour la santé, parce que certains dépôts sont formés de matières radioactives naturelles (MRN).

#### **I.1.1.1 Les conditions de formation de tartre**

Avant forage, dans le gisement, les minéraux des eaux de formation sont dissous et en équilibre avec ceux qui constituent la roche réservoir. Ce n'est qu'au moment du forage d'un puits dans le gisement et ensuite lors de l'exploitation du puits que lesdits minéraux risquent de précipiter dans le réservoir, du fait de modifications des conditions thermodynamiques (T, P) ou chimiques.

---

Les conditions de formation de tartre de calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) sont souvent présentes dans les systèmes de production des champs d'hydrocarbures et les eaux de formation. Surtout lorsque ces dernières comportent des concentrations importantes de calcium dissous.

Les deux types les plus courants de dépôts de calcium (Ca) sont le carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) et le sulfate de calcium ( $\text{CaSO}_4$ ).

Le tartre de carbonate de calcium apparaît en premier lieu en raison de changements de pression partielle du  $\text{CO}_2$ , de température et de pH des fluides de production (Vetter et al, 1987), tandis que la formation de tartre de sulfate de calcium est d'origine secondaire associée principalement au mélange des eaux d'injection et de formation incompatibles (Moghadasi et al, 2003b, Todd et Yuan, 1991, Moghadasi et al., 2003a, 2014).

Le dépôt de fer est un problème majeur dans les gisements d'hydrocarbures qui a été ignoré pour la plupart du temps à cause de la difficulté de son identification et de sa prévention. Les dépôts de Fe sont moins présents dans les champs de pétrole que les dépôts des groupes Ba et Ca. La famille des dépôts de Fe se compose de six classes d'anions: les carbonates, les sulfures, les sulfates, les oxydes, les hydroxydes et les fluorures. C'est le groupe le plus varié de tous les groupes des dépôts.

Les dépôts de baryum sont représentés par deux principaux constituants minéraux: dépôts de sulfate de baryum ( $\text{BaSO}_4$ ) et dépôt de carbonate de baryum ( $\text{BaCO}_3$ ). Le sulfate de baryum, la baryte ou barytine, s'avère être le dépôt le plus répandu du groupe du Baryum (Jordan et al., 1994; Graham et al., 1997). La précipitation du sulfate de baryum se produit lors du mélange de deux types d'eaux incompatibles (par exemple l'eau de formation et l'eau d'injection contenant le cation  $\text{Ba}^{2+}$  et l'anion  $\text{SO}_4^{2-}$  respectivement conduisant à la précipitation de  $\text{BaSO}_4$ ). Le carbonate de baryum se produit principalement en raison de la décompression de gaz  $\text{CO}_2$  dans les eaux de formation saturées en  $\text{Ba}^{2+}$ .

Il faut noter que les dépôts de Baryum sont considérés comme étant les plus stables par rapport à leur dissolution chimique.

### **I.1.1.2 Les principales causes de formation des dépôts**

Les principales causes de formation des dépôts dans les champs pétroliers sont :

- **Chute de pression**

L'eau de formation du fond des puits de forage au fur et à mesure du processus de production est soumise à la réduction continue de la pression. Lorsque la pression est suffisamment réduite, certains gaz dissous s'échappent.

La diminution de la concentration d'un de ces gaz provoque un déséquilibre conduisant à la formation de dépôts. En effet, la diminution du dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$  par exemple, perturbe l'équilibre bicarbonate-carbonate, ce qui augmente la probabilité de formation du dépôt de carbonate de calcium et la restriction de l'écoulement des fluides (Boak L.S. 2012).

- **Changement de température**

Certains équipements de surfaces s'échauffent, tels que les moteurs ou les échangeurs de chaleur des pompes ce qui provoque la formation de dépôts (Jordan M.M., 2000). En effet, à titre d'exemple, la formation de carbonate de calcium, dans certains équipements, est due à la diminution de sa solubilité avec l'augmentation de la température.

Ceci étant, des études ont montré que s'agissant du  $\text{BaSO}_4$ , malgré l'augmentation de la solubilité avec l'augmentation de la température, le dépôt de sulfate de baryum se forme même à des températures élevées (voir annexe B) (Boak L.S, 2012).

De façon générale, une élévation de température de  $40^\circ$  à  $90^\circ$  C provoque une augmentation de la solubilité de  $\text{BaSO}_4$  et une diminution des solubilités de  $\text{CaSO}_4$  et de  $\text{SrSO}_4$  (Bin Merdhah, 2008, 2012).

Le gypse  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  présente une solubilité maximale à  $43^\circ\text{C}$  qui diminue à mesure qu'on s'éloigne de cette valeur de température (Noncollas G.H ; Yuan M.D).

- **Changement des caractéristiques minérales**

Un changement dans les caractéristiques minérales des eaux, pourrait conduire à la formation de dépôts en raison du changement des forces ioniques des ions en solution. La concentration totale des sels (sels totaux) contenus dans l'eau constitue un facteur important. Exemple: la solubilité du carbonate de calcium augmente avec l'augmentation des sels totaux dissous. La présence de chlorures ( $\text{NaCl}$ ) dissous ou d'ions sulfates ou d'autres ions que ceux de calcium dans l'eau augmente la solubilité du gypse  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ou de l'anhydrite  $\text{CaSO}_4$ . La solubilité du sulfate de baryum dans l'eau est également favorisée par la présence des sels étrangers dissous (Hennessy A.J.B 2002).

- **Mélange des eaux incompatibles**

Lors de la récupération secondaire, l'eau des puits de production, contenant divers minéraux, mélangée après la percée, à de l'eau d'injection provoque un changement dans les caractéristiques minérales en raison de l'incompatibilité des deux eaux qui conduit à la formation de dépôt.

Dans de nombreux cas, l'instabilité par rapport aux carbonates ou sulfates de calcium et au sulfate de baryum est une conséquence directe de cet amalgame comme il est souvent le cas dans les champs d'hydrocarbures de la mer du Nord. En effet, lorsque deux eaux incompatibles, eau de formation contenant des ions de baryum et l'eau de mer contenant des ions sulfates sont mélangées, le dépôt de sulfate de baryum est formé (Bader M.S.H, 2006).

Comme annoncé précédemment dans l'introduction, le cas du champ de TFT constitue un exemple concret, en Algérie, d'apparition de dépôt de  $BaSO_4$  comme conséquence du mélange d'une eau d'injection incompatible avec l'eau de gisement. Dès les premières années de production pétrolière dans le site de *Tin Fouyé Tabenkort* (TFT) à Illizi, la pression chute et la production d'hydrocarbures diminue (voir Annexe A). Pour le maintien d'un niveau de production économique, les techniciens en charge à TFT ont procédé à la recherche d'une eau d'injection pour le maintien de pression. Le réservoir du Lias a été identifié à 1200 m de fond sans anticiper qu'il puisse y avoir un problème de compatibilité entre les eaux du Lias et celles de l'Ordovicien. L'appellation de l'eau de gisement est attribuée au nom de la couche géologique dans laquelle elle se trouve. A titre d'exemple celle de TFT prend le nom d'Ordovicien.

L'injection de l'eau du lias a débuté en 1980. Elle contient, le plus souvent, des ions sulfates en majorité sous forme de  $Na_2SO_4$ . L'eau de gisement associée au pétrole dans le gisement producteur est le plus souvent chargée en sel et elle renferme des cations strontium, calcium et contient une quantité importante de baryum sous forme de  $BaCl_2$ . Le sel prédominant est le chlorure de sodium.

L'interaction de l'eau contenue dans le réservoir (eau de gisement-ordovicien-chargée en baryum  $Ba^{2+}$ ) et de l'eau injectée (eau d'injection-lias- chargée en ions sulfates  $SO_4^{2-}$ ) provoque la précipitation de  $BaSO_4$  sur toute la chaîne de production, du fond des puits jusque dans les installations de surface.

L'intervention en raison de problèmes liés au mélange de divers fluides devient nécessaire et de plus en plus chère. Le traitement de fond le plus pratique pour la prévention ou le contrôle de la formation de tartre est l'injection des produits chimiques appelés inhibiteurs de dépôt.

Un contrôle de compatibilité des eaux de réservoir et d'injection, avant de procéder à l'opération d'injection et de concevoir des méthodes adéquates de traitement par des produits d'inhibition, est nécessaire.

### **I.1.2 Étude de l'incompatibilité des eaux**

Une eau peut être chimiquement pure, malgré ses différents composants. Elle présente un équilibre ionique entre ses cations et ses anions. En ajoutant une autre eau contenant d'autres ions, cet équilibre peut être rompu, alors on a la formation de composés insolubles qui précipitent, les eaux sont dites incompatibles.

Deux eaux sont dites compatibles, si la réaction entre les composants chimiques ne donne pas au mélange des composés insolubles.

L'analyse chimique élémentaire nous permet de faire une approche théorique à travers certains paramètres physico-chimiques tels que: le produit de solubilité, la force ionique, la température et la pression. Cela consiste simplement en la mise en contact de deux eaux déterminées (eau d'injection et eau de gisement) et l'observation de ce qui se passe soit ;

- Visuelle, et/ou
- Electrochimique: enregistrement de la variation du pH et de la conductivité, et/ou
- Analytique (gravimétrique): filtration d'un précipité, calcination de dépôt obtenu, dosage des éléments contenus dans le filtrat.

L'étude de la compatibilité des eaux à l'échelle du laboratoire peut s'effectuer selon les conditions de surface (pression atmosphérique - 1 atmosphère - et température ambiante - 25°C), ou bien selon les conditions de fond (haute pression et haute température).

### **I.1.3 La prévision de la formation de dépôt**

Afin de prédire la formation de certains types de dépôts, il est nécessaire d'avoir des informations précises sur les conditions de leur apparition dans les puits de productions. Pour ce faire, plusieurs modèles de prévision sont disponibles et cités dans la littérature (Alwi, N. 2013; Chen, H.J. 2007; Guan, H. 2010; Dai, Z. 2013; Kan, A.T. 2012, 2013 Tomson, M. B. 2009).

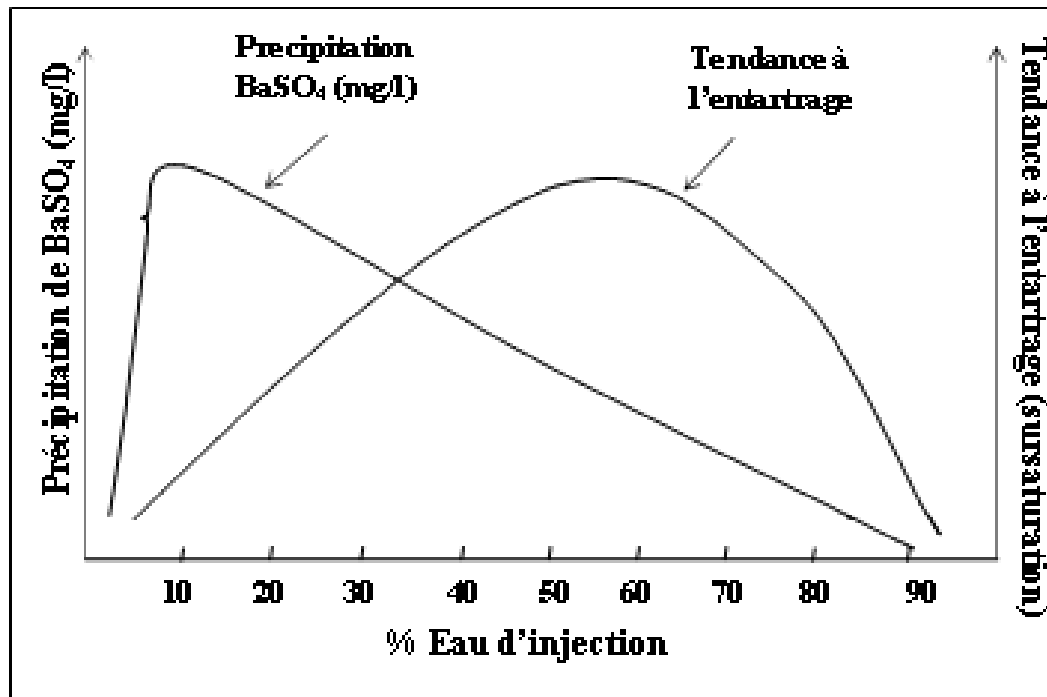
La prévision de la formation de dépôt est possible en calculant le produit de solubilité du composé de dépôt dans une large gamme de conditions thermodynamiques. Ces conditions thermodynamiques sont essentiellement la pression et la température avec des variations des compositions chimiques des solutions (BinMerhdah A.B 2010). Les effets des ions, en excès dans la solution, sont les seuls à considérer pour prédire la solubilité. La solubilité indique le degré de précipitation (de dépôt) ou la capacité de formation de tartre.

Le calcul de solubilité est un outil extrêmement précieux, mais sa valeur exacte dépend énormément de l'expérience et de l'appréciation de l'utilisateur. Il est évident que

---

l'acquisition de mesures significatives de solubilité est un facteur important pour la prévision de dépôt.

Les résultats d'une étude de prévision de l'entartrage et de la précipitation de dépôt du sulfate de baryum lors du mélange de l'eau de mer et de l'eau de gisement dans un circuit d'injection est donné sur la Figure I.1.



**Figure I.1** Représentation des diagrammes de sursaturation et précipitation de dépôt de sulfate de baryum, formé pendant le cycle d'injection de l'eau de mer dans un puits (Boak L.S. 2012)

D'après cet exemple, la précipitation maximale de sulfate de baryum se produit au rapport de mélange 10:90 (eau d'injection/eau de gisement) alors que pour atteindre l'équilibre thermodynamique, la précipitation de dépôt maximale, est à un mélange 60:40.

La précipitation de sel insoluble est due au mélange des eaux créant une solution saturée en sel. La solution ne peut plus contenir cette quantité de sel et les ions qui sont incompatibles entre eux forment un complexe insoluble qui précipite hors de la solution, sous forme de solide. Cette capacité de précipitation du mélange change selon la nature et le rapport des eaux incompatibles (Yuan M.D 1994, Boak L.S 2012)

#### I.1.4 La solubilité et la sursaturation

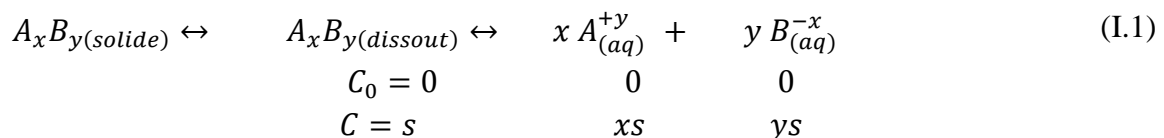
La solubilité est définie comme la quantité limitante de soluté qui peut se dissoudre dans le solvant compte tenu des conditions physiques. Les sels minéraux dissous dans l'eau

sont présents dans leur forme ionique. La solubilité d'un solide particulier n'est, cependant, atteinte que si le nombre de cations est égal au nombre d'anions ou bien, lorsque la solution est en équilibre stœchiométrique. Si un excès d'ions se produit, la solubilité du sel est nettement diminuée, la sursaturation de sel total dans la solution devient plus élevée. La solubilité d'un sel est très variable d'un cas à un autre: alors que de nombreux sels sont entièrement solubles comme le  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , un certain nombre de sels sont partiellement solubles et d'autres complètement insolubles comme le sulfate de baryum.

La sursaturation représente le taux de sel en excès dans la solubilité et représente ainsi la quantité disponible pour précipitation à partir de la solution jusqu'à ce que la solution revienne à son état d'équilibre. Le précipité peut rester en suspension ou former un dépôt adhérent à une surface.

#### I.1.4.1 Relation entre la solubilité et le produit de solubilité

Soit la dissociation du solide ionique de la formule  $A_xB_y$ . La solubilité de sel :  $s = [A_xB_y]$  dissout. On peut écrire :



Les concentrations ioniques  $[A^{+y}]$  et  $[B^{-x}]$  peuvent alors s'exprimer en fonction de la solubilité 's' du sel :  $[A^{+y}] = xs$  et  $[B^{-x}] = ys$

L'expression du produit de solubilité est par ailleurs:

$$K_{sp} = [A^{+y}]^x \cdot [B^{-x}]^y \quad (\text{I.2})$$

Et peut donc s'écrire :

$$K_{sp} = (xs)^x \cdot (ys)^y \text{ ou } K_s = x^x \cdot y^y \cdot s^{(x+y)} \quad (\text{I.3})$$

On obtient donc :

$$s = \left[ \frac{K_s}{x^x \cdot y^y} \right]^{1/(x+y)} \quad (\text{I.4})$$

#### I.1.4.2 Facteurs influant sur la solubilité

Si l'on veut doser un anion  $A^-$  avec un cation  $C^+$ , la réaction suivante sera utilisée :



où AC est le précipité insoluble.

Le produit de solubilité  $K_{sp} = [A^-] \cdot [C^+]$  est une constante connue.



La présence d'ions étrangers entraîne une croissance de la solubilité du précipité due, en fait, à l'augmentation de la force ionique. L'analyse gravimétrique sera, donc, moins précise en présence d'ions étrangers.

Le pH joue un rôle important. Par exemple, si la solution est basique, de nombreux métaux précipitent sous forme d'hydroxyde. Dans ce cas, la formation du précipité ne sera pas quantitative. D'une manière plus générale, le pH a un rôle sur les précipitations qui font intervenir un agent acide-base comme les acides organiques, les sulfures (ex : FeS, Fe(OH)<sub>2</sub> et Fe(OH)<sub>3</sub>), les phosphates ou les carbonates. Les réactions secondaires pourront perturber le dosage.

Le but de l'analyse gravimétrique est de transformer tous les anions  $A^-$  en composé insoluble AC or  $[A^-] = \frac{K_s}{[C^+]}$ , on voit donc que lorsque la quantité de réactif  $C^+$  augmente,  $A^-$  diminue. Nous aurons donc intérêt, pour augmenter la précision, à rajouter un excès de réactif (C). Mais l'addition d'un excès sera néfaste à cause de l'augmentation de la force ionique. La solubilité 's'est fonction du produit de solubilité et varie dans le même sens.

#### **I.1.4.3 Formation des précipités**

Le précipité commence à apparaître lorsque la limite de solubilité est atteinte. Si le réactif est ajouté rapidement, la formation du précipité s'effectue immédiatement. Le nombre de germes (cristaux initiaux) formés est alors très important; ces nombreux germes donneront naissance à des cristaux très petits. La surface d'un tel précipité étant grande, elle favorise les phénomènes d'absorption et d'adsorption d'ions étrangers. Il vaut, donc, mieux ajouter lentement le réactif. Ainsi le nombre de germes de départ est relativement faible. Au fur et à mesure que l'on ajoute le réactif, le précipité s'agglomérera sur les germes préalablement formés. Ceux-ci auront tendance à croître plutôt qu'à se multiplier, ce qui sera aussi plus favorable pour la séparation du précipité formé. Pour obtenir une meilleure cristallisation, il est donc nécessaire de laisser reposer le précipité un certain temps.

#### **I.1.4.4 Différence entre précipitation et dépôt en surface**

Le dépôt est la portion du précipité qui se fixe sur une surface, telles que les parois des tubes ou la surface interne de la roche. Le dépôt de tartre est généralement associé à des précipitations. Il est reconnu que la précipitation ne conduit pas nécessairement aux dépôts, mais le dépôt est souvent considéré comme résultant de la précipitation suivie de l'adhérence des précipités à la surface (Boak L.S 2012).

Le processus de précipitation est lié au produit de solubilité d'un composé contenant un ion qui est considéré comme indésirable. Si un excès de cet ion est introduit, la solubilité est légèrement modifiée. L'un des principes fondamentaux de la précipitation est que la taille du précipité augmente si la réaction chimique continue à se produire sur des particules précipitées précédemment. Ainsi, la précipitation de minéraux formant le tartre se produit par la germination et la croissance des cristaux.

### **I.1.5 Généralité sur la cristallisation**

#### **I.1.5.1 Germination**

La nucléation (ou la germination) se rapporte à la formation d'une nouvelle phase solide de cristal. Une fois que la sursaturation se produit, les ions commencent à s'associer et forment des noyaux ou des faisceaux. La nucléation du dépôt se produit selon deux mécanismes: homogène (spontané) dominant à la sursaturation élevée et hétérogène induite par les particules étrangères ou des impuretés dissoutes dans le système. En effet, la présence d'impuretés peut avoir une action catalytique sur la réaction de nucléation. Cela se traduit par le fait que l'enthalpie libre de la réaction de formation des germes par nucléation hétérogène est plus faible que par nucléation primaire homogène. Le substrat joue alors le rôle de catalyseur en abaissant la barrière énergétique de la réaction. L'enthalpie libre de réaction est d'autant plus faible que l'adhérence du germe sur le substrat est grande (Pacary V, 2008).

#### **I.1.5.2 Croissance cristalline**

Au cours de la précipitation, deux phénomènes antagonistes entrent en jeu: d'un côté, le mélange qui génère la sursaturation et de l'autre, la nucléation et la croissance qui la fait chuter. Quand les germes se forment, il y a :

- Croissance homogène: c'est la nutrition de ces germes par la solution sursaturée par transfert de la matière.
- Croissance hétérogène : c'est la formation de la deuxième couche par adsorption des ions de la solution sursaturée qui donnent par la suite un dépôt adhérent au substrat.

Ces deux phénomènes cinétiques (germination et croissance) peuvent être influencés par différents paramètres notamment la nature du matériau sur lequel la déposition se fait, l'état de la surface recevant le dépôt (porosité, revêtement, mouillabilité...) et les conditions hydrodynamiques. L'augmentation de la température provoque une augmentation de la nucléation et de la croissance cristalline.

### I.1.5.3 Agglomération et agrégation

Des cristaux peuvent s'associer pour former un ensemble homogène et cohérent. Selon la nature des forces qui lient les cristaux on distingue (Bauer 2005) :

- la coagulation ou floculation qui mettent en jeu des forces faibles de type van der Waals.
- l'agrégation qui consiste en un assemblage rigide de particules cristallines individuelles. Les liaisons entre les particules sont alors des ponts cristallins.
- l'agglomération qui est un assemblage plus ou moins lâche de particules. L'agglomération peut intervenir en l'absence de sursaturation, ce mécanisme concerne plus particulièrement les particules de tailles inférieures (Pacary V, 2008)

### I.1.6 Sulfate de baryum

Le sulfate de baryum  $\text{BaSO}_4$  est un composé blanc très utilisé dans l'industrie depuis de nombreuses années. Il est présent en quantités sous forme de minerai, désigné par le terme "baryte". Il intervient dans la fabrication des verres, de certaines peintures, de revêtements de sols et dans l'industrie papetière. Il est souvent considéré comme un précipité de référence dans l'étude de la précipitation (Pacary 2008). De nombreux travaux sont consacrés à l'étude de ce système (Aoun 1996 ; Wong 2001 ; Uehara-Nagamine 2001). Mais le sulfate de baryum est, surtout, connu pour les problèmes qu'il pose sur les sites d'extraction, notamment offshore, du gaz et du pétrole.

Certaines analyses chimiques ont utilisé la formation du précipité de  $\text{BaSO}_4$  pour déterminer la concentration en  $\text{SO}_4^{2-}$  dans une solution. Il a été reconnu plus tard que dans de telles procédures, le  $\text{BaSO}_4$  n'est pas pur et peut contenir différents anions et cations; la cause de cette contamination est l'adsorption. Le  $\text{BaSO}_4$  est contaminé par différents ions étrangers quand il précipite dans certains systèmes de mélanges de sels (Pacary 2008).

#### I.1.6.1 Structure cristalline du sulfate de baryum

Les cristaux de  $\text{BaSO}_4$  comme ceux du  $\text{SrSO}_4$  sont, d'une part, orthorhombiques à mailles très voisines, d'autre part, ils sont de nature poreuse avec tendance à absorber les ions étrangers qui peuvent co-précipiter. Par contre le  $\text{CaSO}_4$  est orthorhombique, monoclinique à mailles très différentes de celles du  $\text{BaSO}_4$  et du  $\text{SrSO}_4$ .

Le sulfate de baryum cristallise dans le système orthorhombique (groupe Pmma). Ses paramètres de maille varient selon les auteurs. Miyake (Miyake et al. 1978) obtient :

$$a = 8,88 \text{ \AA} ; \quad b = 5,46 \text{ \AA} ; \quad c = 7,16 \text{ \AA}$$

La masse molaire du BaSO<sub>4</sub> est égale à 233,4 g/mol, sa masse volumique est de 4500 kg/m<sup>3</sup> et son volume molaire de 19,3.10<sup>3</sup> m<sup>3</sup>/mol.

### I.1.6.2 Cinétique de croissance du dépôt de sulfate de baryum

Les premiers travaux sur la cinétique de nucléation du sulfate de baryum ont été proposés par Nielson (1961). Ses expériences ont permis d'étudier la cinétique de nucléation du BaSO<sub>4</sub> en comptant le nombre de particules produites par microscope et en mesurant le temps d'induction en faisant varier la sursaturation initiale. Selon Nielsen et Toft (1984), la diffusion à l'interface devient limitante quand la vitesse de croissance devient supérieure à 10<sup>-8</sup> m/s et la vitesse de croissance varie alors linéairement avec la sursaturation (Nielsen ,1958).

Quand la sursaturation est trop élevée, le transfert de matière vers l'interface devient l'étape limitante dans le processus de croissance. D'après Nielsen (1958), la limite de sursaturation entre les deux régimes est proche de 32 (ce qui correspond à une concentration des réactifs après mélange de 4.10<sup>-4</sup> mol/l, mais Aoun (1996) n'observe pas le passage en régime diffusionnel dans son étude limitée à un rapport de sursaturation de 100. La nucléation primaire homogène devient prédominante par rapport à la nucléation hétérogène pour une sursaturation supérieure à environ 400 (Fouret J, 2013).

### I.1.6.3 Solubilité du BaSO<sub>4</sub>

Le BaSO<sub>4</sub> est, en effet, le sel de sulfate qui a la plus faible solubilité. A 25 °C, Rosseinsky 1958 mesure par conductimétrie une solubilité égale à 1,04 × 10<sup>-5</sup> mol/l soit 2,5 mg/l.

Le produit de solubilité du BaSO<sub>4</sub> à 25°C est égale à 1,10.10<sup>-10</sup>. (Sohnel et Garside, 1992). Le tableau, ci-après, regroupe quelques produits de solubilité à 25 °C de certains sulfates rapportés dans la littérature.

*Tableau I.1: Solubilité et produit de solubilité de trois dépôts à base de sulfate.*

Élément	BaSO <sub>4</sub>	SrSO <sub>4</sub>	CaSO <sub>4</sub>
Produit de solubilité K <sub>sp</sub>	1,1.10 <sup>-10</sup>	2,8.10 <sup>-7</sup>	6,1.10 <sup>-5</sup>
Solubilité ' s' (mol/l)	1,05.10 <sup>-5</sup>	5,3.10 <sup>-4</sup>	7,8.10 <sup>-3</sup>

La solubilité de  $\text{BaSO}_4$  dans l'acide sulfurique concentré (densité 1,853) est de 15.89 g dans 100g de solution saturée à 25 °C. La solubilité chute rapidement quand la solution d'acide sulfurique est diluée (0,05 g par 100 g de solution diluée contenant 83 % d'acide concentré).

La solubilité a été mesurée par Kohlrausch dont voici les résultats exprimés en mg de sel par 100 cm<sup>3</sup> d'eau (Moghadashi 2003)

**Tableau I.2 : Solubilité du sulfate de baryum en fonction de température.**

T (°C)	0,77	3,33	18	26,75	34
<b>BaSO<sub>4</sub> (mg)</b>	0,171	0,207	0,230	0,266	0,291

Nous avons vérifié que ces valeurs ne varient pas beaucoup d'un auteur à un autre, en particuliers on peut citer les données de Cowan et Weintritt (1976).

**Tableau I.3 : Solubilité de sulfate de baryum en fonction de température.**

T (°C)	0°	10°	18°	30°	50°
<b>BaSO<sub>4</sub> (mg/100ml)</b>	0.115	0.20	0.226	0.285	0.336

#### I.1.6.4 Effet de certains paramètres sur la formation de $\text{BaSO}_4$

La solubilité du  $\text{BaSO}_4$  augmente avec l'augmentation de la température. Ainsi, les expériences montrent que la solubilité du sulfate de baryum dans l'eau distillée à 25°C est entre 2,3 mg/l et 3,9 mg/l. Moins de précipitation se produit à des températures élevées, (BinMerdhah, A.B.M. 2008, 2010 et 2012). Il est à noter que l'inverse a été observé pour  $\text{SrSO}_4$  (Yuan, M.D., 1994 ; Nancollas, G.H., 1985).

Les sels dissous dans l'eau favorisent la solubilité du  $\text{BaSO}_4$ , comme dans le cas du  $\text{CaCO}_3$  et du  $\text{CaSO}_4$ . Par exemple, 100 mg/l de NaCl augmente la solubilité de  $\text{BaSO}_4$  de 2,03 à 31 mg/l à 25°C et de 3,9 à 65 mg/l à 95°C (Bin Merdhah A.B.M, 2007).

La solubilité des sels augmente avec la diminution du pH et cela est dû à la forte activité des ions  $\text{H}^+$ . En effet, en présence d'un pH acide, l'activité du  $\text{H}^+$  est si forte qu'elle attaque facilement le dépôt, par contre avec un pH basique il est constaté la formation des hydroxydes qui augmentent la masse de dépôt et diminuent la solubilité.

La présence de sels dans la solution diminue les coefficients d'activité des ions  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  et augmente donc la solubilité du  $\text{BaSO}_4$ . Cette diminution des coefficients d'activité a pour conséquence la diminution de la sursaturation (Flouret J , 2013)

Le tableau ci-dessous donne la solubilité du carbonate de calcium, du sulfate de baryum et du sulfate de calcium.

**Tableau I.4 : Solubilité des dépôts**

Dépôts	Solubilité (mg/l)
Gypse	2080,0
Carbonate de calcium	53,0
Sulfate de baryum	2,3

### I.1.6.5 Taux de saturation

L'aptitude à précipiter peut être mesurée dans un certain nombre de formes; indice de saturation (SI), sursaturation (S) et taux de saturation (SR). Le modèle de prévision thermodynamique de multiples dépôts, utilisé dans cette étude, se base sur les taux de saturation définis par l'équation (I.6) -(Yuan M.D. 2001; Mavredakia E., 2011) :

$$SR = \frac{[Ba^{2+}]_0 [SO_4^{2-}]_0}{K_{sp}} \quad (I.6)$$

$[Ba^{2+}]_0$  : Concentration initiale d'ion baryum (mol/l)

$[SO_4^{2-}]_0$  : Concentration initiale de l'ion sulfate (mol/l)

$K_{sp}$ : Produit de solubilité de sulfate de baryum, dépend de la température T, du pH et des forces ioniques. SR: dépend d'un certain nombre de conditions expérimentales, y compris le mélange eau d'injection et de formation, la température (T), le pH et la force ionique des espèces en solution.

La force motrice thermodynamique de la nucléation et de la croissance est la sursaturation. En raison de la force ionique relativement élevée dans les solutions sursaturées (jusqu'à 0,5 mol/ l), les concentrations sont remplacées par les activités ioniques pour le calcul de la sursaturation. Selon la méthode décrite par Vicum et al. (2003), la précipitation de sulfate de baryum à partir de solutions aqueuses de chlorure de baryum et de sulfate de sodium se fait selon



La sursaturation  $S_a$  basée sur l'activité est définie comme suit:

$$S_a = \sqrt{\frac{a_{SO_4^{2-}} \cdot libre \cdot a_{Ba^{2+}} \cdot libre}{K_{sp}}} = \gamma^{\pm} \cdot \sqrt{\frac{c_{SO_4^{2-}} \cdot libre \cdot c_{Ba^{2+}} \cdot libre}{K_{sp}}} \quad (I.8)$$

Avec la valeur du produit de solubilité  $K_{sp} = 9,82 \times 10^{-11}$  à 25 ° C selon Monnin C.(1999). Les activités et les concentrations des ions libres indiquent que pour le calcul de la sursaturation on doit utiliser les activités des ions libres en solution. Le coefficient d'activité moyen  $\gamma_{\pm}$  peut être calculé en fonction de la force ionique en utilisant la méthode semi-empirique proposée par Bromley L.A.(1973) en tant que version développée de la loi limite de Debye-Hückel et valable pour les forces ioniques jusqu'à 6 mol/l. De plus, la formation d'un complexe de sulfate de métal (paire d'ions)  $BaSO_4(aq)^0$ , comme discuté par Monnin réduit le nombre d'ions libres de baryum et de sulfate, donc la sursaturation réelle est considérée. L'équilibre entre les ions complexes et les ions libres est donné par ;

$$K_{ip} = \frac{c_{Ba \text{ libre}} \cdot c_{SO_4 \text{ libre}} \cdot \gamma_{\pm}^2}{c_{BaSO_4(aq)}^0 \cdot \gamma_{BaSO_4(aq)}^0} = 5,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \quad (I.9)$$

En supposant que la valeur du coefficient d'activité des espèces neutres telle que le complexe de paire d'ions mentionné ci-dessus est proche de l'unité, on peut calculer la sursaturation  $S_a$  basée sur l'activité (Kucher et al 2006).

De l'équation (I.9) on peut voir qu'une sursaturation ne doit pas être créée par des concentrations d'ions libres égales, c'est-à-dire à partir de conditions stœchiométriques. Par conséquent, le taux d'ions libres R est défini comme suit:

$$R = \frac{c_{Ba^{2+} \text{ libre}}}{c_{SO_4^{2-} \text{ libre}}} \quad (I.10)$$

#### I.1.6.6 Formation hétérogène de $BaSO_4$

Le suivi de la formation de sulfate de baryum in situ par les mesures de la diffraction des rayons X 'DRXS' sur l'acier inoxydable a permis de déterminer les faces cristallines de la barytine et de conclure que la croissance des plans de surface du  $BaSO_4$  suit la même tendance indépendamment de la sursaturation et de la température. (Mavredakia et al 2011).

On peut contrôler la formation et déterminer les caractéristiques des dépôts par des méthodes électrochimiques (Emmons et al., 1999; Moritz et Neville, 2000) tels que la chrono-électrogravimétrie (CEG), chrono-ampérométrie (CA) et l'impédance électrochimique (SIE). Il est aussi possible, d'étudier les dépôts par des méthodes non électrochimiques telles que la mesure de pH critique, des méthodes thermiques (évaporation), la précipitation contrôlée rapide, le dégazage, l'entartage sur polymère ou sur tube en continu. Cependant, les diverses méthodes utilisées ne sont pas représentatives du phénomène réel d'entartage.

### I.1.6.7 Inhibition de BaSO<sub>4</sub>

La morphologie, la composition, le nombre et la taille des cristaux de barytine sont affectés par la présence de l'inhibiteur de dépôt à une concentration supérieure, égale ou inférieure à la concentration minimum en inhibiteur MIC (Aoun, M. 1999; Graham, G. M. 2001a).

Les mécanismes à travers lesquels les complexes inhibiteurs agissent pour contrôler la formation de tartre sont liés à la performance de ces inhibiteurs, déterminée par rapport à la concentration résiduelle en solution après un certains temps de séjour (Boak L.S, 2012, Graham 2003). L'efficacité de l'inhibition de BaSO<sub>4</sub> est donnée par l'équation suivante

$$EI\% = \frac{C_t - C_B}{C_0 - C_B} \cdot 100 \quad (I.11)$$

avec

*EI%* : Efficacité de l'inhibiteur

*C<sub>t</sub>* : Concentration du baryum dans l'échantillon (à l'instant t)

*C<sub>B</sub>* : Concentration du baryum dans la solution à blanc (sans inhibiteur)

*C<sub>0</sub>* : Concentration initiale du baryum dans la solution avec inhibiteur (à t = 0). *C<sub>0</sub>* est ajouté dans l'échantillon d'essai pour l'analyse par ICP ( plasma à couplage inductif ) à des intervalles réguliers pour tenir compte des erreurs instrumentales.

## 1.2 Inhibiteurs de dépôt

Un inhibiteur est une substance qui est ajoutée en faible quantité dans un milieu quelconque afin de ralentir ou d'empêcher l'évolution de certains phénomènes de dépôts. Ce sont des composés dont l'action est d'inhiber une réaction chimique c'est-à-dire de la ralentir ou de l'arrêter.

Les produits anti-dépôts sont des composés utilisés à des concentrations nettement inférieures à la stœchiométrie pour l'inhibition contre la formation de dépôts cristallins. En général, ils sont utilisés dans le domaine industriel, d'une manière générale et, pétrolier particulièrement (puits producteur, réservoirs d'hydrocarbures, circuits d'eau, et installation de production en général). Les inhibiteurs de dépôts sont aussi utilisés dans le traitement des eaux (eau sanitaire, eau de procédés industriels, eau de chaudière... etc).

L'industrie pétrolière a longtemps cherché des moyens plus efficaces pour traiter ces dépôts. Actuellement, les traitements par des inhibiteurs de dépôts sont réalisés *via* la technique du "squeeze" d'inhibiteur ou en continu.

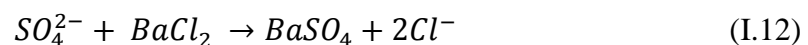


La technique du "squeeze" d'inhibiteur (Sorbie KS., 1992) consiste en l'arrêt de la production du puits à traiter, puis injection d'un certain volume de solution aqueuse inhibitrice dans le réservoir et fermeture de celui-ci pour laisser l'inhibiteur s'adsorber sur la roche. Cette opération peut durer de quelques jours à quelques semaines avant de remettre le puits en production, selon l'état d'endommagement par précipitation de la zone de réservoir aux abords des puits. Lors de la reprise de la production, l'inhibiteur est progressivement libéré dans l'eau. Toutefois, pour être efficace, il doit être libéré dans les eaux de production à un taux suffisant qui permet de prévenir la formation des dépôts. Cette valeur est appelée *la concentration minimale d'inhibition (MIC)*: concentration la plus basse d'inhibiteur pour laquelle les dépôts ne se forment pas/ne croissent pas (Rondon 2010).

Ce mécanisme est appelé aussi « *effet de seuil* », définit comme l'inhibition de la précipitation de dépôts par des concentrations très faibles. Au-delà, le produit perd son action d'inhibition par le phénomène de désorption en réagissant comme agent séquestrant (complexant).

Il existe différents *procédés de prévention* des dépôts;

- *le procédé soustractif*: par élimination des ions formateurs de dépôts; exemple élimination des ions sulfates contenus dans l'eau d'injection, en précipitant ceux-ci par  $BaCl_2$  suivant la réaction suivante :



- *le procédé curatif*: élimination du tartre après sa formation, peut être accompli par des méthodes mécaniques (Cowan et Weintritt, 1976) à l'aide de racleurs. Cependant cette méthode n'est pas efficace est cause des fissures au niveau des tubings.
- *le procédé additif*: par addition de substance(s) pouvant faire reculer le produit de solubilité en altérant le processus de croissance des cristaux formés.

L'expérience a montré que de ces possibilités, seule l'inhibition chimique semble être favorable techniquement et surtout économiquement.

*Les revêtements* utilisés pour contrôler la formation de tartre sont largement étudié par des chercheurs. Des revêtements à faible énergie de surface retiennent une plus faible quantité de tartre sur elle, cependant, une fois la première couverture complète de dépôt formée alors l'énergie de surface n'a plus d'impact sur la formation du dépôt (Wang, Z. 2005).

Les revêtements présentent un avantage car aucune intervention n'est nécessaire, mais ils sont endommagés par la croissance de la corrosion à la surface.

*Le traitement magnétique* des fluides et des dépôts pourrait fournir une option alternative pour la prévention et l'élimination de multiples dépôts (Imhmed, SAA, 2012). Bien qu'il existe de nombreuses revendications à l'efficacité des dispositifs de contrôle magnétique, il y a très peu de preuves scientifiques.

### **I.2.1 Propriétés des inhibiteurs de dépôts**

L'activité inhibitrice se traduit par le ralentissement ou l'empêchement de la réaction de précipitation. Une bonne stabilité se caractérise par le fait que l'inhibiteur n'évolue pas dans les conditions opératoires (thermodynamiques: pression et température) pour éviter la perte de son efficacité. L'inhibiteur de dépôts doit posséder une bonne résistivité afin de garder toutes les propriétés au cours du traitement.

L'inhibiteur de dépôts choisi doit respecter les conditions de sécurité (toxicité) et de respect de l'environnement (biodégradabilité). Même si l'inhibiteur possède toutes les priorités et caractéristiques citées ci-dessus, il doit être compétitif du point de vue coût pour ne pas constituer une lourde charge pour le procédé de production.

### **I.2.2 Mécanismes de l'inhibition**

Plusieurs théories ont été émises sur le mode d'action des inhibiteurs de dépôts. Ils peuvent agir sur la période de germination, sur la période de croissance, ou sur les deux en même temps.

Les inhibiteurs de dépôts agissent selon les différents mécanismes suivants: la chélation, la séquestration, la complexation et la formation de films mono moléculaires (isolement des sites actifs). Le mécanisme d'inhibition des anti-dépôts diffère d'un inhibiteur à un autre.

Certains des inhibiteurs s'adsorbent sur les sites actifs du cristal ce qui conduit, par la suite, à la modification des faciès du cristal, donc à la diminution de l'adhérence de ces cristaux sur les parois des installations et à l'apparition des cristaux désordonnés, mal formés et facile à éliminer du milieu aqueux.

Pour d'autres inhibiteurs, ce sont les groupements fonctionnels qui s'adsorbent sur le cristal, l'autre partie de la molécule hydrophobe reste libre et empêche le cristal d'être en contact avec d'autres cristaux.

Les modes d'action des inhibiteurs de tartre, sont considérés de manière suivante :

*L'inhibition de la nucléation* ou *La période de germination* c'est la perturbation de la stabilité thermodynamique des nucléons de croissance (pour la cristallisation homogène). Le mécanisme d'inhibition implique alors l'adsorption d'espèces d'inhibiteur, ce qui provoque la dissolution des cristaux d'embryon de sulfate de baryum.

L'ensemble des inhibiteurs agissant sur la germination, ont pour effet d'augmenter le temps de germination 'TG' ou de la latence. L'augmentation de TG est donc fonction de la concentration en produit anti-dépôt utilisé, il existe cependant une valeur  $C_1$  au-delà de laquelle l'augmentation de TG devient négligeable. Deux manières sont possibles : diminuer la nucléation homogène : c'est-à-dire, les agents tartrifuges vont modifier le rayon critique des germes ; diminuer la nucléation hétérogène: dans ce cas, les produits vont s'adsorber sur les surfaces possédant des sites de nucléation hétérogène.

*Le blocage de la croissance des cristaux* ou la période de croissance c'est l'interférence ou blocage des processus de croissance des cristaux (pour la croissance cristalline homogène). Le mécanisme d'inhibition implique alors une adsorption irréversible d'espèces d'inhibiteur dans les sites actifs de croissance des cristaux, ce qui entraîne leur blocage (Graham, G.M. 2000c). L'action de ces produits sur la période de croissance peut avoir plusieurs effets: diminuer la vitesse de croissance maximum  $V_0$ ; élever le faciès des cristaux obtenus et/ou diminuer l'adhérence des cristaux formés sur les surfaces.

Tous les inhibiteurs de tartre montrent une capacité à agir à travers les deux mécanismes de croissance et de nucléation du cristal. Cependant, la plupart des espèces agit principalement à travers l'un de ces mécanismes pour obtenir une inhibition de dépôt.

Il y a essentiellement deux types d'interactions possibles entre l'espèce adsorbée et la surface métallique: l'adsorption physique et la chimisorption. Ces deux types d'adsorption sont influencés par la nature et la charge du métal, la structure chimique du produit et le type d'électrolyte.

*L'adsorption physique* résulte d'une interaction électrostatique entre les ions ou les dipôles des molécules organiques et la surface du métal électriquement chargée. Une caractéristique importante de cette adsorption est sa « quasi-réversibilité ». Elle dépend de la charge de la surface et de celle de l'inhibiteur.

*La chimisorption* est le type le plus important d'interaction entre un inhibiteur et un métal. Le processus d'adsorption chimique met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les

molécules d'inhibiteur et les orbitales « d » vacantes de la surface du métal. Ceci permet de former des liaisons de coordination ou des liaisons covalentes. La chimisorption est un phénomène irréversible et spécifique pour chaque métal. C'est un processus lent, dépendant de la température et caractérisé par une grande énergie d'activation.

*La liaison covalente* s'effectue par l'intermédiaire d'un centre actif de la molécule inhibitrice. Par son doublet électronique libre, ce centre actif de la molécule se comporte comme un donneur d'électrons vis-à-vis d'un atome métallique de la surface. Le paramètre important est alors la densité électronique autour du centre actif qui contribue à renforcer son effet donneur d'électrons, donc renforcer la liaison de covalence entre atome donneur et atome métallique. Les principaux centres actifs sont les atomes N, S, P et O.

*La liaison  $\pi$*  est générée en présence de composés organiques insaturés, à double ou triple liaison, porteurs d'électrons capables de créer des liaisons avec des atomes métalliques. Une fois réalisée, elle ne sera pas différente de la liaison covalente.

*La liaison hydrogène* contribue à l'adsorption d'une molécule d'inhibiteur sur une surface métallique recouverte d'une couche d'oxyde. Lorsqu'elle n'est pas trop forte, la liaison hydrogène est considérée comme une liaison électrostatique.

Dans le cas où la molécule inhibitrice peut réaliser des liaisons multiples avec la surface métallique, des complexes de surface peuvent se former. Il s'agit de composés organiques qui possèdent plusieurs groupes fonctionnels s'adsorbant simultanément sur un ou plusieurs atomes métalliques de la surface avec cyclisation de la molécule. On appelle ces mécanismes particuliers chélation ou pontage.

### **I.2.3 Types d'inhibiteurs**

*Les inhibiteurs de formulation minérale* sont utilisés le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type  $XO_4^{n-}$  tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates. Les cations sont essentiellement  $Ca^{+2}$  et  $Zn^{+2}$  qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle  $OH^-$ . Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement.

*Les inhibiteurs de dépôts de formulation organique* existent en plusieurs variétés dans le commerce. Les principaux sont les suivantes: Les amines ; les polyphosphates ; les esters phosphoriques ; les polyesters et les acides polyacryliques (Kavitha et al 2011). Les produits anti-dépôts les plus connus sont :

*L'acide éthylène diamine tétra acétique (EDTA)* ; c'est un agent complexant connu, qui interagit avec une multitude de cations. L'EDTA est souvent utilisée pour étudier la solubilité des dépôts comme le sulfate de baryum (Dunn, K. 1999; Mendoza, A. 1999), ou les sulfates de calcium (Charleston, J. 1970). Différentes techniques sont utilisées pour élucider le mécanisme de l'interaction entre les surfaces de l'EDTA et le sulfate de baryum.

La chélation entre l'EDTA et  $Ba^{2+}$ , est réalisée suivant la réaction (Kieffer et al. 2009):



La constante d'équilibre donne par :

$$K_{Ba-EDTA} = \frac{[Ba-EDTA^{2-}]}{[Ba^{2+}][EDTA^{4-}]} \quad (I.14)$$

$K_{Ba-EDTA} = 6,02 \times 10^7$  à  $25^\circ C$  (Dean J.A et Patnaik P., 2004).

*Les phosphates* à chaîne linéaire ; ce sont les premiers inhibiteurs utilisés, Ils sont caractérisés par des liaisons p-o-p ; les composés les plus connus dans cette classe sont :

- *les pyrophosphates, les méta-phosphates et les polyphosphates.* Ces composés ont tendance à se transformer en orthophosphates inefficaces  $PO_4^{3-}$  par hydrolyse avec l'eau à haute température et à un pH acide.
- *les esters des phosphates* organiques sont des inhibiteurs efficaces. Ces composés sont moins instables dans l'eau que le phosphate organique. Les plus utilisés sont les esters des phosphates de polycérole, les esters de phosphates d'alkyl amine ainsi que les esters de tri éthanol amine.
- *les phosphonates* sont des inhibiteurs plus récents que les autres avec un large domaine d'application, ils appartiennent à la classe des inhibiteurs prometteurs, non seulement dans l'industrie mais aussi dans le domaine médical. Ils sont thermiquement plus stables, non hydrolysable même à haute température. Leur efficacité est contrôlée par la formation de complexes  $Ca^{2+}$ .

Les anti dépôts contenant des phosphonates comme groupe fonctionnel C-PO(OH)<sub>2</sub> sont rapportés comme des inhibiteurs de précipitation des dépôts de sulfates tel que le gypse et barite (Jones F. 2003, 2002, Boak L.S, 2012). Ces antiscalants inhibent la croissance du cristal en s'adsorbant sur les sites de surface active du cristal et les effets des antidépôts sur la précipitation minérale est souvent décrite par les modèles de l'adsorption.

Les additifs phosphonates ont un effet profond sur la structure et la morphologie du cristal de gypse. Il est à relever que, l'addition de phosphonate entrave la nucléation de gypse et ralentie significativement la croissance du cristal à un degré de saturation élevé. L'augmentation de la précipitation de gypse avec la diminution du pH est due à la protonation des groupement fonctionnels. Cette protonation réduit l'effet d'adsorption des antiscalaire, sur les sites réactifs du gypse et donc la précipitation augmente.

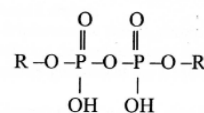
D'une manière générale, les espèces phosphonates sont moins efficaces dans la prévention initiale contre la nucléation. Cependant, une fois la nucléation commencée, ils sont très efficaces pour l'arrêt de la croissance cristalline par adsorption sur des sites de croissance actifs du réseau cristallin.

Les formulations de ces inhibiteurs sont illustrées dans le tableau ci-dessous :

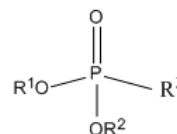
**Tableau I.5 :** Formules développées des principaux inhibiteurs de dépôt.

Nom de l'inhibiteur	Formule développée
EDTA (Ethylène diamine tétra acétique de sodium)	$\begin{array}{c} \text{H}^+\text{COO} + \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N} \\ / \qquad \qquad \diagdown \\ \text{Na}^+ \text{COO} - \text{CH}_2 \qquad \qquad \text{CH}_2 - \text{COO}^- \text{Na}^+ \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{CH}_2 - \text{COO}^- \text{H}^+ \end{array}$
Les polyphosphates	$\left( \begin{array}{c} \text{Tri poly phosphate de sodium} \\ \text{O} \qquad \text{O} \qquad \text{O} \\    \qquad    \qquad    \\ \text{Na O} - \text{P} - \text{O} - \text{P} - \text{O} - \text{P} - \text{O Na} \\   \qquad \quad   \qquad \quad   \\ \text{O Na} \quad \text{O Na} \quad \text{O Na} \end{array} \right)_n$
Les organophosphates	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{H} \quad \text{C} \quad \text{P} \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{C} \quad \text{OH} \\    \quad   \\ \text{P} \quad \text{OH} \\    \quad   \\ \text{O} \quad \text{OH} \end{array}$
Les polyacrylates	$\left( \begin{array}{c} \text{CH}_2 \qquad \qquad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \quad \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \qquad \qquad \text{CH} \\   \qquad \qquad \quad   \\ \text{COOH} \qquad \text{COOH} \end{array} \right)_n$

Les esters des phosphates organiques  
R : radicale hydrocarbure (Méthyle,  
Ethyle....etc.)



Phosphonates  
R : radicale (Méthyle, Ethyle....etc.)

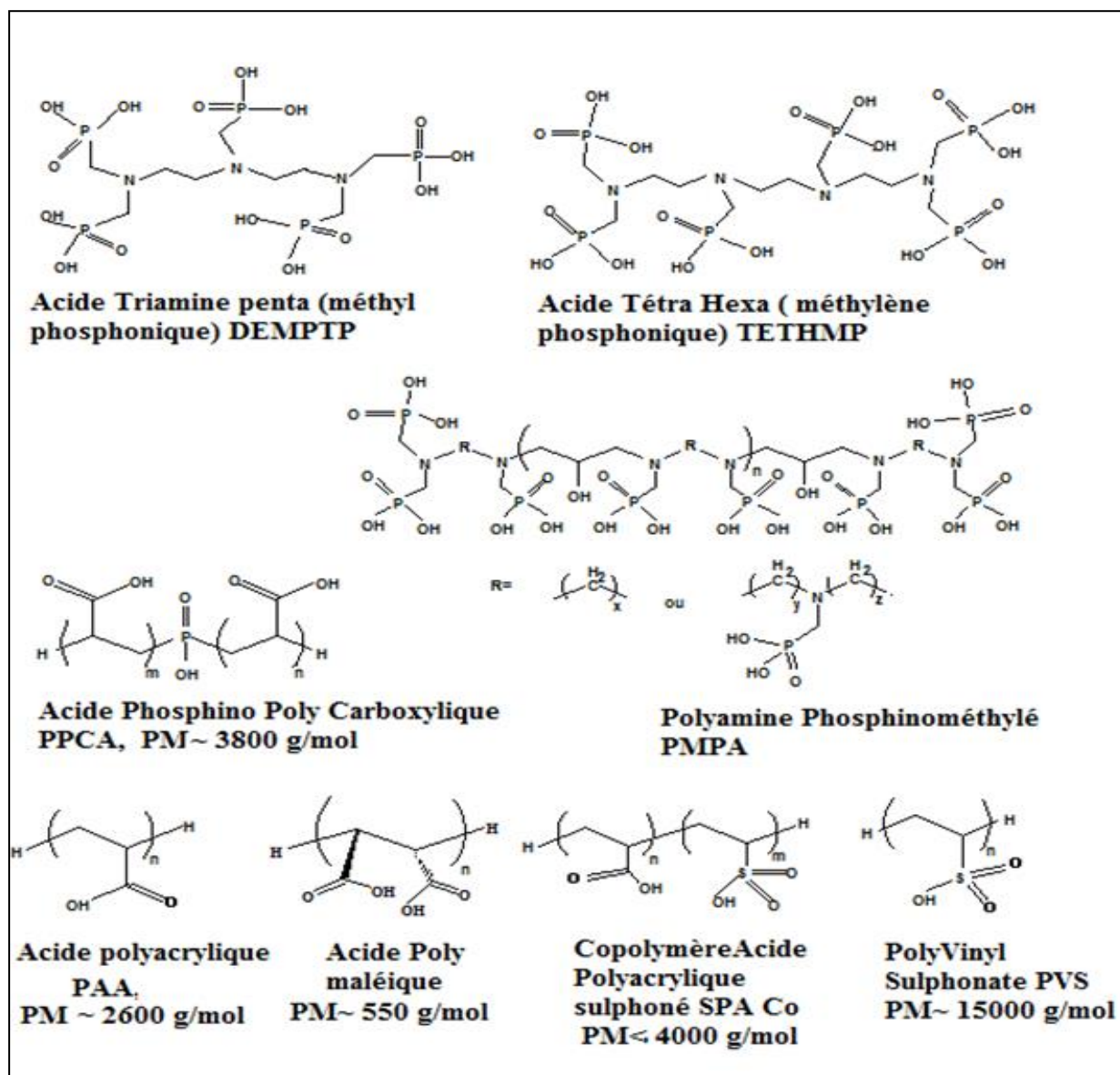


### I.2.3.1 Les inhibiteurs polymériques

En général, les espèces polymères possèdent un pouvoir inhibiteur élevé au début des temps de séjour qui tend à diminuer progressivement. A partir de ces observations, il est suggéré que ces polyélectrolytes, fonctionnent principalement par un mécanisme d'inhibition de la germination. Suivant la nucléation initiale, ils continuent de retarder la croissance des cristaux, mais ne semblent pas bloquer complètement la croissance et ils deviennent donc moins efficaces avec le temps car ils sont consommés dans le réseau cristallin en croissance.

Exemple *Les polyacrylates* sont des polymères de l'acide acrylique de poids moléculaire compris entre 2500 et 3000. Il est relevé, par ailleurs, qu'ils sont insensibles à la chaleur. Les essais pilotes des polyacrylates sur le dépôt de sulfate de baryum, dans les conditions réelles de l'exploitation du champ de TIN FOUYÉ TABANKORT, ont révélé une totale efficacité de la formulation inhibitrice de type polyacrylate (Messaoudène N. 1990).

Quelques exemples de molécules polymères inhibiteurs utilisées en industrie (fig.I.2) :



**Figure I.2** Les structures de type d'espèces d'inhibiteur de dépôts déployés dans un traitement de compression (Boak L.S, 2012).

#### I.2.4 Facteurs influençant la performance des inhibiteurs de dépôts

Les propriétés inhibitrices des inhibiteurs de dépôt peuvent être significativement affectées par un certain nombre de facteurs, dont les structures chimiques et environnementales (Graham, G.M. 2001c et al.).

- Les changements dans les conditions expérimentales telles que le pH, la température, les conditions hydrodynamiques (Quddus A. et al. 2000, Shaw S.S et al. 2010a, 2010b).



la présence d'autres produits chimiques et la composition des solutions ou d'autres facteurs comme la sursaturation peuvent avoir un effet majeur sur la performance des inhibiteurs de tartre ( Yuan, M.D. et al. 2001, Jones. F et al 2003)

- *la présence de cations bivalents*, tels que  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  ou même  $\text{Zn}^{2+}$  (Kan, AT 2008), peuvent conduire à une incompatibilité entre le système et certains produits anti-dépôts ; ce qui provoque la réduction de leur concentration dans la solution et donc de leur efficacité (Dyer, S.J et al , 1999; Graham GM et al. 1997a, 1998, 2000; Shaw SS et al. 2010a, 2010b; Quddus A. et al. 2000; Yuan MD et al. 2001). Une augmentation de la concentration en calcium semble améliorer considérablement les performances de certains inhibiteurs d'entartrage tels les phosphonates (His, C.D. 1992; Sweeney, F.M. 1993) alors que la présence d'ions magnésium leur est sensiblement préjudiciable (Boak, L.S et al. 1999; Graham G.M et al.. 2003).
- Le problème majeur que rencontrent les inhibiteurs de dépôts dans l'industrie pétrolière est la réduction de leur efficacité en raison de la présence d'ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  dans les eaux de gisements. Les ions  $\text{Fe}^{2+}$  en présence de l'oxygène de l'air s'oxydent en  $\text{Fe}^{3+}$ , ils précipitent sous forme  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Ce dernier grâce à son pouvoir adsorbant vis-à-vis des autres ions en solution empêche l'inhibiteur de jouer son rôle
- *Le pH des solutions* semble avoir une influence sur l'inhibiteur. Il peut avoir une influence sur le degré d'ionisation des fonctions acides et par voie de conséquence, sur la flexibilité de la macromolécule de l'anti-dépôt (Jones F. et al. 2003).
- *Les groupements fonctionnels des inhibiteurs* jouent un rôle important dans leur mécanisme d'action. La position du groupement fonctionnel dans une chaîne de structure est importante, en effet un groupe fonctionnel peut être plus efficace s'il est situé à l'extrémité de la chaîne, plutôt que dans le milieu ( Amjad Z , 1994).

### I.3 Synthèse bibliographique des travaux effectués

#### ✓ 1<sup>ère</sup> approche : les modèles thermodynamiques

Ces dernières années, de nombreuses recherches ont été consacrées à l'étude des modèles de prévision de formation des dépôts de tartres dans les champs pétrolifères. Les modèles thermodynamiques sont les plus recherchés pour leur efficacité. Ainsi, le modèle plus approprié devrait déterminer le type de sel précipité et la quantité maximale de précipité dans les eaux mixtes d'injection et de formation. De plus, l'indice de sursaturation et de l'entartrage de chaque sel dans les différentes saumures ou le mélange des saumures, pourrait être obtenu en utilisant ces modèles à des températures et pressions spécifiques.

Vetter et al. (1982) et Todd A.C. et al. (1991) ont développé un calcul prévisionnel pour la précipitation des sels de sulfate des mélanges incompatibles due aux changements de pression et de température dans les réservoirs d'huile. Le modèle du coefficient d'activité de Pitzer K.S (1973) a été utilisé pour considérer la non-idéalité de la solution aux conditions du réservoir. De plus, la précipitation et la déposition des sels de sulfate de baryum, de strontium et de calcium, ont été envisagées.

Un modèle d'équilibre de la prédiction de formation des sels de sulfate et de carbonate à la température et pression du réservoir a été fourni par Haarberg et al. (1992). La saumure initiale composée de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  ou  $\text{CO}_2$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  pouvant se dissoudre dans un milieu acide de telle sorte que la solution aqueuse soit en équilibre avec les phases huileuse et gazeuse. De plus, les réactions de précipitation à l'équilibre, le bilan massique des espèces et l'électro-neutralité de la saumure ont été reconnus dans ce modèle. L'énergie de Gibbs de la solution a été calculée en utilisant les modèles UNIQUAC. Ensuite, en utilisant la concentration initiale et à l'équilibre des espèces, la quantité de précipité dans la solution a été obtenue.

Yeboah et al. (1993) ont développé un modèle prédictif qui calcule le potentiel de formation de dépôt et sa distribution dans les champs de pétrole en utilisant les données thermodynamiques et cinétiques. Les données d'entrée pour la modélisation sont la composition de l'eau de production et des données thermochimiques pour la détermination du potentiel thermodynamique. Lorsque la formation de tartre est prédite en utilisant le logiciel, la distribution du sel le long du puits producteur est calculée sur la base des données cinétiques.

Oddo et Thomson (1994) ont mis au point un indice d'étalonnage (IE) et ils ont présenté un modèle de prédiction de la précipitation simultanée des sulfates de baryum, de

strontium et de calcium. Dans ce modèle, ils ont supposé que le sulfate de baryum le plus insoluble précipite en premier lieu ensuite le sulfate de strontium et finalement le sulfate de calcium. L'indice d'étalonnage proposé était une relation polynomiale en fonction de la température, de la pression et de la force ionique. Pour le carbonate de calcium, la concentration en CO<sub>2</sub> dans la saumure a également été incluse.

Thomas et al. (1995) ont développé un modèle professionnel pour prédire les précipitations des sels et les dommages de formation dans les champs de pétrole pendant la production et les interactions fluide-roche.

Moghadasi et al. (2003a) ont représenté un modèle basé sur les données expérimentales et les relations semi empiriques qui pourraient décrire la précipitation de dépôt dans l'un des champs pétrolifères iraniens pendant l'injection d'eau pour le maintien de la pression. Le modèle était basé sur le mélange incompatible dans l'aquifère du réservoir dont les effets de la température, pression et pH de solutions sont considérés.

Mackay (2003) a développé un modèle pour le calcul des dépôts produits dans les puits en considérant la géométrie du puits et du réservoir, la vitesse de la réaction de précipitation, la position relative de la précipitation maximale et la composition finale des saumures.

Garcia et al. (2005) ont développé un modèle thermodynamique précis pour le calcul de la solubilité des sulfates et des sels de carbonate dans des conditions hydrothermales, c'est-à-dire jusqu'à 300 °C et 1000 bars. Ils ont étudié les systèmes d'ions binaire, ternaire et quaternaire comprenant les espèces Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> et Ca<sup>2+</sup>. Le concept principal de ce modèle a été relayé sur des équilibres vapeur-liquide-solide pour des sels de carbonate tels que CaCO<sub>3</sub> et des équilibres solide-liquide pour des sels de sulfate tels que CaSO<sub>4</sub>. Le coefficient d'activité des espèces ioniques et moléculaires a été calculé en utilisant le modèle UNIQUAC étendu du modèle

Bin Merdhah et al. (2007) ont développé un modèle cinétique simple pour la précipitation du sulfate de baryum dans un milieu poreux en utilisant le produit de solubilité, la température, la pression et la composition de saumure.

#### ✓ 2<sup>ème</sup> approche : le sulfate de baryum

De nombreuses études théoriques et expérimentales ont été menées sur la nucléation et la cinétique de croissance, ainsi que sur l'influence de la géométrie des réacteurs et des conditions de mélange sur la granulométrie des particules de sulfate de baryum en suspension résultantes ou sur les modèles test de précipitation. La plupart de ces études ont été réalisées

---

sous forme de procédés discontinus ou semi-discontinus en raison de l'influence dominante des mélanges de réactifs sur la cinétique de croissance et de nucléation du sulfate de baryum.

Il y a déjà plusieurs décennies, Fischer et Rhinehammer (1953) ont étudié la morphologie des précipités de  $\text{BaSO}_4$  en faisant varier la sursaturation et le rapport d'ions baryum et sulfate en solution en versant les différentes solutions concentrées dans un dispositif discontinu.

Conformément aux résultats plus récents d'Angerhöfer (1994), une sursaturation croissante entraîne une diminution de la perfection géométrique des cristaux obtenus. En outre, il a été constaté que s'écarter de la valeur stœchiométrique du rapport d'ions libres en solution  $R = C_{\text{Ba}^{+2} \text{ libre}} / C_{\text{SO}_4^{2-} \text{ libre}}$  égal à un, réduit la perfection de la morphologie des particules. Ces résultats sont confirmés par les résultats de Benton et al. (1993) qui ont étudié la morphologie cristalline des particules de sulfate de baryum obtenues à partir d'une solution sursaturée créée en mélangeant des solutions aqueuses de chlorure de baryum et de sulfate de sodium, en maintenant constante la sursaturation et en faisant varier le rapport des ions libres en solution. Les chercheurs cités concluent que, la morphologie des cristaux en sursaturation est principalement contrôlée par le ratio des ions libres en solution.

En outre, selon Sohnle et Garside (1992), il a été constaté qu'avec un excès croissant de l'un des réactifs, la surface du cristal devient plus rugueuse au niveau moléculaire.

Wong et al. (2001) ont étudié l'effet de l'excès d'ions sur la taille et la morphologie des particules, lors de la précipitation du sulfate de baryum et ont conclu que la variation du rapport des ions en solution est un moyen efficace pour parvenir à contrôler la taille des particules.

Aoun et al. (1996 - 1999) ont étudié l'influence du ratio des ions libres sur la cinétique de nucléation et de croissance. Leurs résultats montrent que les deux cinétiques sont les plus lentes pour un rapport d'ions proche de 0,5 (ce qui signifie l'excès d'ions sulfate) et s'accroissent si le rapport est augmenté ou diminué de cette valeur. Il est suggéré que l'adsorption spécifique des ions baryum et sulfate sur le sulfate de baryum est impliquée dans le mécanisme de croissance et de nucléation.

Judat et Kind (2004) ont étudié le processus de formation de particules de sulfate de baryum dans des conditions stœchiométriques et à différentes sursaturations dans un dispositif de mélange rapide, afin d'éviter toute influence de mélange. Ils ont constaté que le sulfate de baryum montre une grande variété de formes de croissance, y compris les particules en forme de plaques, étoiles et sphériques. En outre, de nouveaux renseignements sur les processus de

---

formation de solides ne sont donnés que quelques millisecondes après la nucléation et un nouveau mécanisme de croissance agrégatif à l'échelle nanométrique est proposé.

Kucher et al. 2006 ont trouvé que la variation des ions libres en solution, a une forte influence sur la distribution granulométrique trouvée. Par variation de la sursaturation, on peut produire de manière sélective une large gamme de tailles de particules, allant de la taille des micromètres à celle des nanoparticules inférieures à 50 nm. La variation du rapport d'ions libres à saturation constante et la variation de la sursaturation ont une grande influence sur la morphologie cristalline du sulfate de baryum

✓ **3<sup>ème</sup> approche : l'inhibition du sulfate de baryum**

Ces dernières décennies, l'inhibition de la précipitation de sulfate de baryum a été largement étudiée en utilisant un grand nombre de techniques dont l'intérêt principal est le processus de précipitation dans la phase volumique. Une focalisation sur la cinétique de formation de BaSO<sub>4</sub> en surface est apparue au cours de ces dernières années, car il est devenu évident que les mécanismes et les taux de précipitation du sulfate de baryum dans la phase en vrac et sur la surface peuvent être différents.

Les travaux de Sorbie K.S et al.(1993) et Tomson M.B et al. (2008) ont montrés que la présence d'ion de calcium dans les eaux d'injection ou de formation pendant la précipitation de barytine favorise l'augmentation du taux de sursaturation et réduit l'efficacité de l'inhibiteur EDTA.

F. Jones et al. (2002) ont étudié l'effet d'une série de molécules de phosphonate sur la précipitation du sulfate de baryum. Ils ont trouvé que l'augmentation du nombre de groupes phosphonate dans ces molécules entraîne généralement une forte inhibition de la précipitation du sulfate de baryum. Ces auteurs ont constaté que l'inhibition de la précipitation par ces additifs dépend fortement du pH. L'inhibition maximale de toutes les molécules inhibitrices s'est produite à pH 8. Cependant, il a été observé que l'augmentation du pH de 8 à 12, provoque la chute de l'inhibition de ces additifs due aux changements à la surface du solide de sulfate de baryum. En général, les molécules phosphonates perdent leur pouvoir d'inhibition à des pH élevés ou faibles.

L'acide éthylène diamine tétra-acétique (EDTA) est un agent complexant connu qui interagit par complexation avec des cations en solution. F. Jones et al. (2007), ont utilisés différentes techniques (Turbidité, FTIR et modélisation moléculaire) pour expliquer le mécanisme d'interaction entre l'EDTA et la molécule de sulfate de baryum.

La précipitation de sulfate de baryum en présence des inhibiteurs de dépôt NTMP (acide nitrilo tri(méthylène phosphonique) et NTA (acide nitrilo tri-acétique) sur l'acier inoxydable, a été étudiée par F. Jones et al. (2008). Les résultats de la diffraction des rayons X synchrotron (DRXS) et de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) sur l'acier inoxydable ont révélé que ces inhibiteurs interagissent uniquement avec le substrat lorsque le sulfate de baryum précipite à la surface de l'électrode.

La diffraction des rayons X synchrotron in situ (DRXS) a été utilisée par Mavredaki E. et al. (2011) pour étudier la formation de sulfate de baryum sur une surface en acier inoxydable. Ils ont examiné l'effet de l'acide polyphosphino carboxylique (PPCA) et de l'acide diéthylène triamine-penta-méthylène phosphonique (DETPMP) qui sont deux inhibiteurs commerciaux sur certains plans cristallins de sulfate de baryum. Les mesures DRXS in situ ont permis l'identification des faces cristallines de la baryte déposée en l'absence et en présence des deux inhibiteurs. L'application in situ de DRXS permet d'évaluer la nucléation et la croissance de dépôt sur un substrat choisi. Les deux additifs se sont révélés de forts inhibiteurs contre la formation de la baryte sur une surface en acier inoxydable. Leur étude présente les premiers résultats in situ DRXS de la formation de particules de barytine sur une surface en acier inoxydable, dans le mélange des saumures contenant des cations divalents ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Sr}^{2+}$ ).

Une étude a été menée par BinMerhdah (2012) afin d'évaluer la réduction de la perméabilité dans le sable de Malaisie causée par le dépôt de sulfate de baryum à partir de mélange des eaux de mer Malaisiennes injectées. L'efficacité des inhibiteurs de dépôts à base de phosphonate (IDBP), l'acide méthylphosphonique (DETPMP) et l'acide poly-phosphino carboxylique (PPCA) a été déterminée à différentes pressions (75-200 psig), températures (50-95 °C) et concentrations. Les résultats montrent que les dommages causés par des sulfates qui se déposent sur les surfaces diminuent à hautes températures, car la solubilité du  $\text{BaSO}_4$  augmente avec l'augmentation de la température. A température de 60 °C, le PPCA a montré un effet d'inhibition très efficace vis à vis du dépôt de  $\text{BaSO}_4$ , où il a réduit la plus grande quantité de  $\text{BaSO}_4$  par rapport aux inhibiteurs de DETPMP et IDBP.

Dans les processus de forage et de production, la poudre de baryte servant de facteur de pondération est ajoutée pour assurer la sécurité de fonctionnement en cas de débordement, ce qui entraîne une pollution des réservoirs et un blocage des pores. Des agents chélatants comme les carboxy d'ammonium peuvent être injectés dans la formation pour former des chélates stables avec  $\text{Ba}^{2+}$  et le  $\text{BaSO}_4$  sera ensuite éliminé du puits de forage et faciliter, ainsi, l'écoulement des fluides.

Dans l'étude de Yu T. et al (2016), les méthodes de gravimétrie et de spectrométrie d'absorption atomique ont été utilisées pour étudier la capacité de détartrage et les mécanismes d'action des agents détartrants de type carboxy-ammonium. Les agents détartrants sont l'acide Nitrilotriacétique (NTA), l'acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA), et l'acide diéthyltriamine penta acétique (DTPA). De même, le système de détartrage STD comportant différentes compositions d'inhibiteurs a été déterminé. Les résultats de l'expérience d'évaluation de la performance des STD ont suggéré une excellente résistance à la température et une bonne capacité de détartrage à 170 ° C. De plus, la capacité de détartrage des STD n'a pratiquement pas été affectée par les ions calcium et magnésium. Enfin, les STD pourraient détartrer efficacement à des doses plus faibles et peuvent être ainsi largement appliqués comme détartrant dans le domaine pétrolier.

### **I.3 Techniques d'études**

#### **I.4.1 La gravimétrie**

Cette méthode d'analyse quantitative a pour but d'obtenir une séparation quantitative (totale) d'un cation ou d'un anion (en solution aqueuse) par précipitation sélective d'un sel insoluble. La méthode consiste à transformer une espèce soluble en un composé insoluble, dans un milieu déterminé. Le précipité formé est pesé ce qui permet de quantifier l'espèce soluble dans le milieu de départ.

L'espèce chimique aura les propriétés suivantes :

- elle ne sera pas soluble dans le milieu réactionnel.
- elle ne devra pas absorber d'autres ions, ni une quantité inconnue de solvant.
- elle devra bien cristalliser, pour faciliter la filtration, donc son isolation,.

L'analyse gravimétrique est une méthode juste et précise lorsqu'on utilise les balances analytiques. C'est une technique absolue, c'est-à-dire qu'elle implique des mesures directes, sans besoin d'étalonnage. Elle nécessite un appareillage relativement peu coûteux. Les instruments les plus chers sont le four à moufle et les creusets en platine.

L'analyse gravimétrique est une méthode macroscopique qui nécessite des échantillons relativement importants.

#### **I.4.2. La turbidité**

La turbidité est un indice de la présence de particules en suspension dans l'eau. Elle est déterminée à l'aide d'un néphélomètre. Cet appareil mesure la lumière dispersée par les particules en suspension avec un angle de 90° par rapport au faisceau de lumière incident.

La turbidité de l'eau est causée par des matières en suspension (cristaux de sulfates de baryum, composés d'argile, de limon, de particules organiques, de plancton et de divers autres organismes microscopiques).

### I.4.3 La photométrie de flamme

La photométrie de flamme repose sur le fait que les composés des matériaux alcalins et alcalinoterreux peuvent être dissociés thermiquement dans la flamme et la plupart des atomes produits sont excités à un niveau d'énergie. Quand ces atomes retournent à l'état initial, ils émettent des radiations dans le spectre visible. Chaque atome émet une radiation à la longueur d'onde spécifique de cet élément.

Le dosage quantitatif de chaque élément suit la loi «Beer Lambert». Le faisceau lumineux issu de la lampe traverse la flamme dans laquelle se trouve l'élément à l'état atomique

$$\log \frac{I_0}{I} = c \cdot \varepsilon \cdot L = DO \quad (\text{I.30})$$

DO: Densité optique (absorbance).

I : Intensité du faisceau lumineux transmis.

$I_0$  : Intensité du faisceau lumineux incident.

$\varepsilon$  : Coefficient d'extinction spécifique.

c : Concentration en mol/l ou en g/l.

L : Longueur du trajet optique (1 cm).

### I.4.4 Méthodes électrochimiques

#### I.4.4.1 Méthodes électrochimiques stationnaires

Les techniques électrochimiques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état de pseudo-équilibre.

##### ➤ Suivi du potentiel en circuit ouvert

Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus se produisant à l'interface métal/électrolyte. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend, par rapport à la solution un potentiel, appelé potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ). Toutes les valeurs de  $E_{corr}$  sont référencées dans cette étude par rapport à une électrode au calomel saturé (ECS).

$E_{corr}$  est un indicateur qualitatif de l'état de corrosion d'un substrat métallique dans un milieu électrolytique. Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion



minimale nécessaire à l'établissement d'un état stationnaire indispensable pour le tracé des diagrammes d'impédance électrochimique.

#### ➤ Courbes de polarisation

Les courbes stationnaires courant-tension permettent d'estimer la vitesse de corrosion et d'appréhender la formation de films inhibiteurs. En effet, la présence d'un film peut se caractériser sur ces courbes par l'invariance du courant sur un large domaine d'application de surtension.

Ces techniques stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas lors des processus d'inhibition). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

### I.4.4.2 Méthodes transitoires

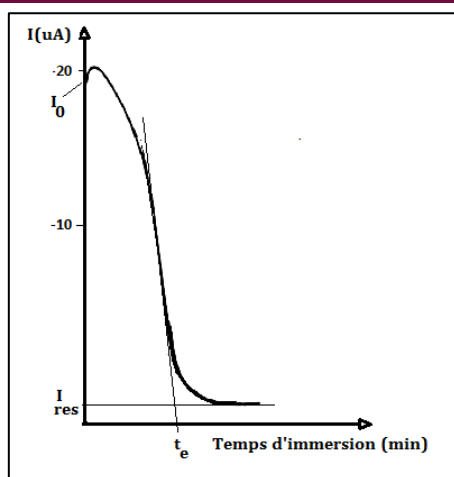
Les techniques transitoires se différencient les unes des autres par la forme du signal imposé: une impulsion (la chronoampérométrie), un balayage (la voltamétrie) ou une modulation (la spectroscopie d'impédance).

#### ➤ Chronoampérométrie

La chronoampérométrie (CA) a été la première technique utilisée dans l'analyse du processus de l'entartrage accéléré par voie électrochimique. Elle consiste à mesurer en fonction du temps, le courant qui passe au travers de l'électrode pendant l'entartrage provoqué par la polarisation cathodique.

Une courbe chronoampérométrique enregistrée pendant une expérience d'électrodéposition montre la diminution du courant passant au travers de l'électrode au cours du temps, jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur pratiquement constante. La décroissance du courant est due à la diminution de la surface active de l'électrode, qui est progressivement réduite par les cristaux isolants de tartre jusqu'à atteindre une valeur quasi-nulle appelée courant résiduel ( $I_{res}$ ), qui correspond au blocage de l'électrode vis-à-vis de la réaction électrochimique de réduction de l'oxygène dissous. Le blocage progressif des sites actifs de la surface de l'électrode par des cristaux isolants est détecté par la diminution du courant dans le temps, donnant une allure décroissante à la courbe chronoampérométrique représentée sur la figure I.3.

Globalement, l'entartrage est caractérisé par deux paramètres: le temps d'entartrage  $t_e$  et la valeur du courant résiduel.



**Figure I.3** Courbe type de la chronoampérométrie (CA)

Le temps d'entarde  $t_E$ , est défini par l'intersection de la tangente au point d'inflexion de chaque courbe chronoampérométrique avec l'axe des abscisses. Ce temps représente le délai nécessaire au recouvrement total de l'électrode par le dépôt et il caractérise le pouvoir entartrant de l'eau utilisée. Plus le temps d'entarde est court, plus l'eau est entartrante. L'intensité initiale  $I_0$  est directement proportionnelle à la teneur en oxygène de cette eau. Selon Nguyen, le dépôt de carbonate de calcium formé est isolant électriquement et constitue une barrière à la diffusion de l'oxygène à l'électrode.

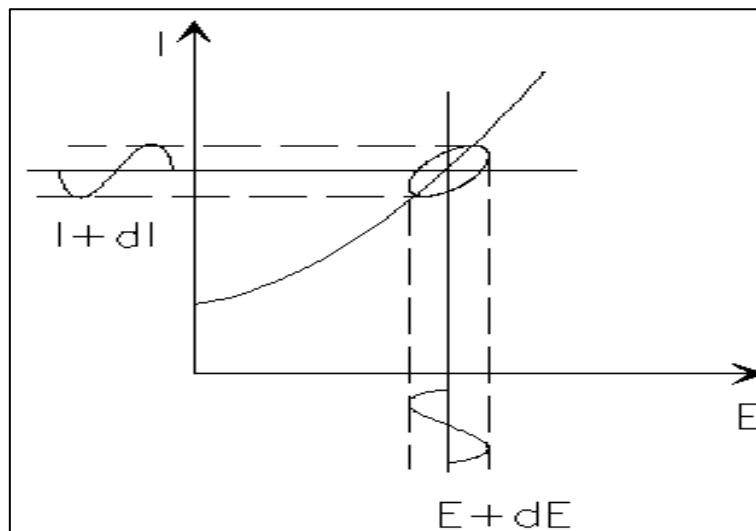
Le temps d'entarde ( $t_e$ ) est une grandeur qui correspond à la durée de la diminution du courant jusqu'à atteindre une stabilisation au courant résiduel  $I_{res}$ . Il est donné par l'intersection du prolongement de la partie linéaire de la courbe avec l'axe des ordonnées. Ce paramètre permet de comparer diverses solutions quant à leur pouvoir entartrant.

➤ **La spectroscopie d'impédance électrochimique**

✓ **Généralités**

La spectroscopie d'impédance est l'une des méthodes les plus utilisées pour les caractérisations de surface sièges de réactions électrochimiques (Gabrielli et al. 1997, Barchiche et al. 2003, Deslouis et al. 1998, Deslouis et al. 2000).

La mesure de l'impédance électrochimique consiste à étudier la réponse du système électrochimique suite à une perturbation qui est un signal alternatif de faible amplitude figure I.4.



**Figure I.4** Schéma de principe d'impédance électrochimique

En pratique, la mesure d'impédance consiste à surimposer, à un point de fonctionnement stationnaire, une perturbation sinusoïdale  $\Delta E$  de faible amplitude notée  $|\Delta E|$  et de pulsation  $\omega$  :

$$\omega = 2\pi f (\text{en } \text{rad}^{-1}) \quad (\text{I.15})$$

Le potentiel imposé à l'électrode est égale à

$$E(t) = E + \Delta E \quad (\text{I.16})$$

avec

$$\Delta E = |\Delta E| \exp(j\omega t) \quad (\text{I.17})$$

Il en résulte un courant sinusoïdal  $\Delta I$  de même pulsation  $\omega$ , superposé au courant stationnaire  $I$ , tel que :

$$I(t) = I + \Delta I \quad (\text{I.18})$$

avec

$$\Delta I = |\Delta I| \exp(j(\omega t - \phi)) \quad (\text{I.19})$$

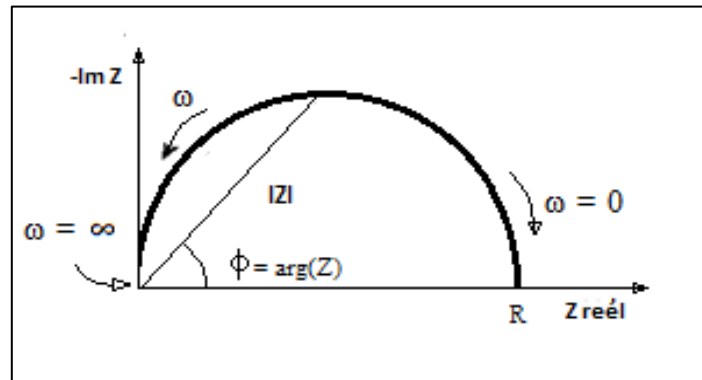
$\phi$  correspond au déphasage du courant alternatif par rapport au potentiel (Barsoukov & Macdonald, 2005 ; GAMRY, 2007).

En effet, la spectroscopie d'impédance peut mettre en évidence les diverses étapes élémentaires sur la base de leur constante de temps. Le transfert de charge, c'est-à-dire la réaction qui se déroule à l'interface conduisant à la conduction ionique dans une solution et à la conduction électronique dans une électrode est un processus rapide. Sa dépendance du potentiel est caractérisée par la résistance de transfert de charge ( $R_t$ ). La rapidité de cette réaction est présentée par la présence de la capacité de double couche ( $C_d$ ). Le couple  $R_t$ - $C_d$  apparaît en général, en fréquences élevées. Les phénomènes lents tels que le processus de diffusion ou d'adsorption se manifestent dans le domaine de fréquences plus basses (Teghidet H., 2012).

Deux représentations permettent de décrire les variations de cette fonction de transfert en fonction de la fréquence imposée.

### ✓ Représentation dans le plan de Nyquist

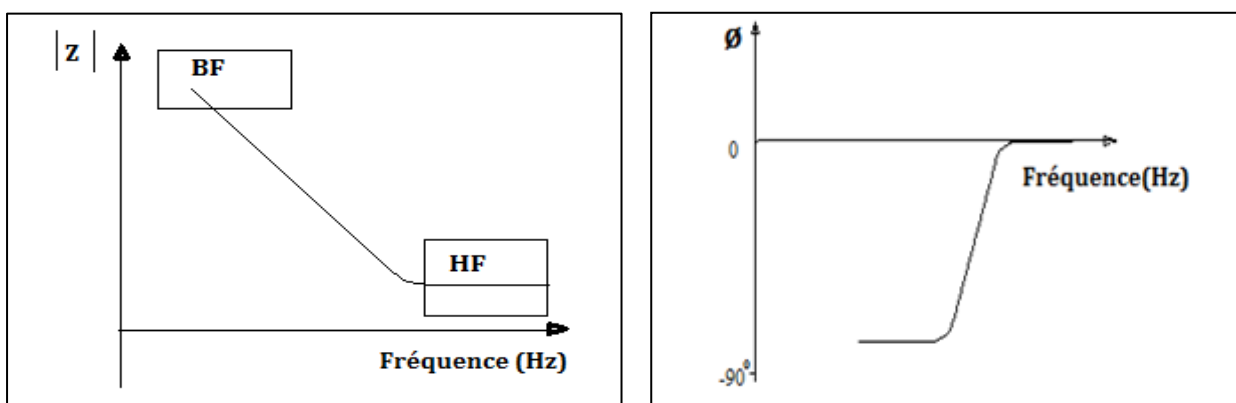
Cette représentation tracée selon le formalisme de Nyquist (figure I.5) dans le plan complexe avec la partie imaginaire négative et la partie réelle. Chaque point du diagramme correspond à une fréquence donnée du signal d'entrée.



**Figure I.5** Représentation des diagrammes d'impédance dans le plan complexe de Nyquist

### ✓ Représentation dans le plan de Bode

Dans le plan de Bode, (figure I.6) on peut observer les variations du module de  $Z$  en fonction de la fréquence d'une part, et le déphasage en fonction de la fréquence, d'autre part. Il permet, notamment, de distinguer les différentes constantes de temps du système électrochimique par la présence de rupture de pente.



**Figure I.6** Tracés des diagrammes d'impédance selon la représentation de Bode

L'avantage de cette technique, par rapport aux autres, est de différencier les phénomènes réactionnels par leurs temps de relaxation. Les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences. Lorsque la fréquence appliquée diminue, apparaîtra, alors, la contribution des étapes plus lentes, comme les phénomènes de transport ou de diffusion en solution (Bommersbach 2005).

La représentation, de Bode a été souvent choisie dans ce travail, car elle permet de visualiser tous les phénomènes qui se produisent dans toute la gamme de fréquence.

Les domaines caractéristiques du diagramme de Bode du module d'impédance et diagramme des phases en fonction de la fréquence sont (Amand S., 2012):

- La partie haute fréquence  $10^5 \text{ Hz} < f < 10^2 \text{ Hz}$  pour laquelle le module d'impédance présente un plateau qui caractérise les propriétés barrière du revêtement, film ou dépôt. La valeur du module relevée graphiquement sur ce plateau (module HF) donne une information quantitative sur la résistance du film, souvent associée à une résistance de l'électrolyte dans les pores du dépôt. La mesure de spectres d'impédance au cours du temps d'immersion permet donc de suivre la variation des propriétés barrières au cours du temps.
- La partie basse fréquence (BF) ( $f = 0,01 \text{ Hz}$ ) caractérise l'interface. Dans le cas de systèmes recouverts, le module BF, relevé à la fréquence mesurée la plus basse, peut être utilisée afin d'évaluer la résistance à la corrosion du substrat. La lecture de ce paramètre doit être accompagnée de l'observation des échantillons. En effet, une chute brutale du module et de la phase BF est souvent liée à l'apparition de corrosion dans le matériau.
- ✓ **Différents phénomènes pouvant se produire à l'interface électrode/ électrolyte**

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, il est donné par la résolution de l'équation de Laplace :  $\nabla^2 \Phi = 0$  où  $\Phi$  représente le potentiel.

Ceci a pour conséquence de créer une variation de potentiel et de courant dans l'électrolyte, qui conduit au concept de chute ohmique. En SIE, l'électrode de référence et la contre-électrode sont placées relativement près de la surface de l'électrode de travail. La chute ohmique est alors classiquement décrite comme étant une résistance d'électrolyte  $R_e$ . L'impédance de la chute ohmique est :

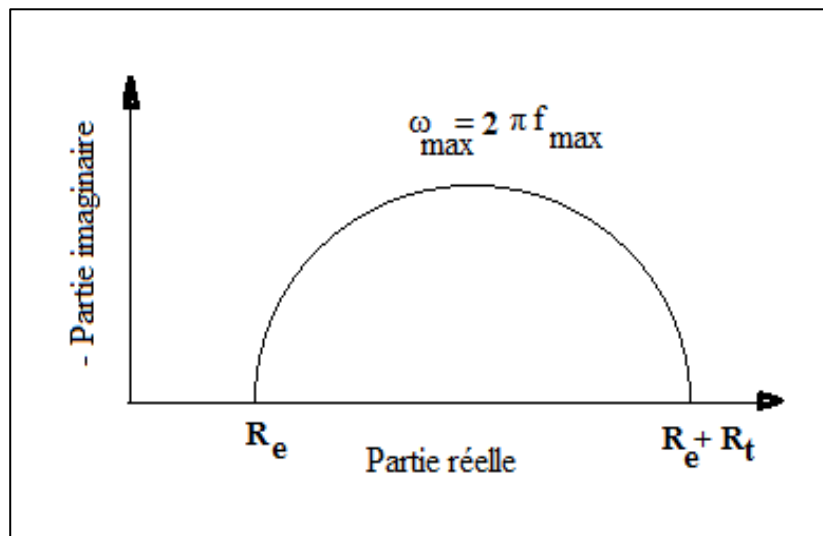
$$Z_{Re}(\omega) = R_e \quad (\text{I.20})$$

Il peut aussi se produire des processus faradiques, c'est-à-dire des réactions d'oxydation ou de réduction d'espèces à la surface de l'électrode. En considérant l'équation suivante :



Deux cas sont à prendre en considération: soit la cinétique de réaction est strictement contrôlée par le transfert de charge, soit la cinétique est de type activation-diffusion avec un contrôle diffusionnel.

Dans le cas où seul le transfert de charge détermine la cinétique électrochimique, l'impédance représente un arc de cercle comme l'illustre la figure I.7. Toutefois, il convient d'ajouter les deux composantes dans ce cas de figure, la résistance d'électrolyte,  $R_e$ , qui se trouve entre l'électrode de travail et la sonde de potentiel (électrode de référence) et qui apparaît du fait de la conductivité finie de l'électrolyte. Le deuxième élément est la capacité de double couche, la charge d'espace à l'interface électrolyte (conduction ionique) et au niveau de l'électrode (conduction électronique) (Teghidet H. 2012).



**Figure I.7** Impédance électrochimique dans le plan complexe de Nyquist dans le cas d'une cinétique d'activation

Dans le cas où la cinétique de réaction est limitée uniquement par le transfert de charge, la contribution faradique  $I_f$  au courant mesuré est indépendante de la fréquence et ne joue que sur l'amplitude de la réponse du système. En faisant l'hypothèse que le transfert de charge suit une loi exponentielle (loi de Tafel), l'impédance mesurée est donc :  $Z_{R_{tc}} = R_{tc}$

Quand le système est à l'équilibre :

$$R_{tc} = \frac{R.T}{nF} \cdot \frac{1}{I_0} \quad (I.22)$$

Dans un cas plus général :

$$\frac{1}{R_{tc}} = \frac{n^2 F^2 A}{RT} \left[ -\alpha k_f C_{ox} \exp\left(\frac{-\alpha n F V}{RT}\right) - (1 - \alpha) k_b C_{red} \exp\left(\frac{-\alpha n F V}{RT}\right) \right] \quad (I.23)$$

Dans les équations précédentes,  $R$  représente la constante molaire des gaz,  $T$  la température,  $n$  le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction,  $F$  la constante de Faraday,  $I_0$  le courant d'échange à l'équilibre,  $\alpha$  le coefficient de transfert,  $k_f$  et  $k_b$  les constantes de réaction,  $A$  l'aire de la surface sur laquelle se produisent les réactions,  $C_{ox}$  et  $C_{red}$  les concentrations à l'état stationnaire des espèces oxydées et réduites et  $V = (E - E_0)$ ,  $E$  étant le potentiel auquel est effectuée la mesure d'impédance et  $E_0$  le potentiel standard du système étudié.

Un autre phénomène observé à l'interface électrode/électrolyte est la formation d'une double couche d'ions. L'application d'une perturbation sinusoïdale lors de la mesure d'impédance entraîne la charge et la décharge de cette couche qui se comporte alors comme un condensateur électrique. La réponse de cette double couche génère un courant  $I_{dc}$  qui dépend de la fréquence de perturbation. Ce type de processus peut être généralisé à tous les phénomènes qui entraînent la charge et la décharge de deux zones séparées par un diélectrique. L'impédance d'un condensateur de capacité  $C$  est donnée par l'équation:

$$Z_c(\omega) = \frac{-1}{j\omega C} \quad (I.24)$$

Depuis 1932, date de sa première mention dans la littérature, le CPE (élément à phase constante) est décrit comme une dispersion de capacité ou un changement de capacité en fonction de la fréquence. Par la suite, en étudiant la dispersion et l'absorption sur les diélectriques, Cole et Cole ont utilisé la capacité comme paramètre d'investigation et ont alors retrouvé ce comportement CPE. La majeure partie du travail théorique qui en a découlé considère que le CPE peut être associé à une distribution de capacité et que, par conséquent, le dispositif expérimental le mieux adapté pour étudier ce phénomène est l'électrode idéalement polarisable.

C'est par un élément à phase constante (CPE) que l'on rend compte des inhomogénéités de surface par l'intermédiaire du coefficient  $\alpha$ . Un tel élément est décrit par

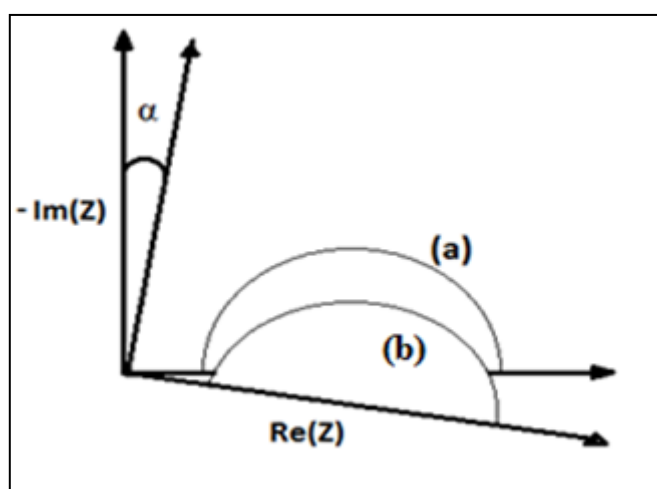
$$Z_{CPE} = \frac{1}{C_{dc}} (j\omega)^{-\alpha} \quad (I.25)$$

Dans le cas idéal d'uniformité d'accès à la surface active, le coefficient  $\alpha$  vaut 1 et la modélisation physique se traduit par un condensateur plan.

Ce CPE est caractérisé par deux paramètres: le coefficient  $Q$ , et  $\alpha$  qui traduit l'intensité de la déviation par rapport à un système idéal. La valeur de la capacité de double couche est obtenue par l'équation:

$$C_{dc} = Q_{dc} (\omega_{max})^{\alpha-1} \quad (I.26)$$

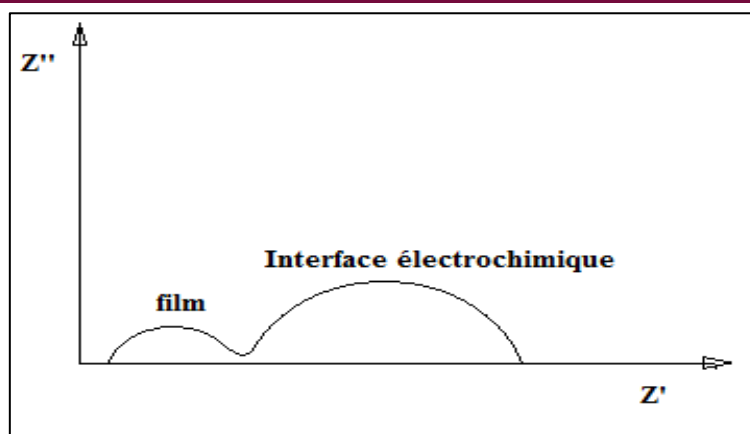
où  $Q$  est exprimé en  $\Omega.cm^{-2}.s^{\alpha}$  et  $\alpha$  un nombre relié à l'angle de rotation de la droite purement capacitive dans le plan complexe de Nyquist. Avec  $\omega = 2\pi f$ ,  $f$  représente la fréquence à laquelle la valeur imaginaire atteint le maximum sur le diagramme de Nyquist. Le déphasage  $\alpha$  est expliqué par les inhomogénéités de la surface de l'électrode. D'autres auteurs attribuent ce déphasage à des variations d'épaisseur ou de composition d'un film ou revêtement à la surface de l'électrode (Schiller 2001).



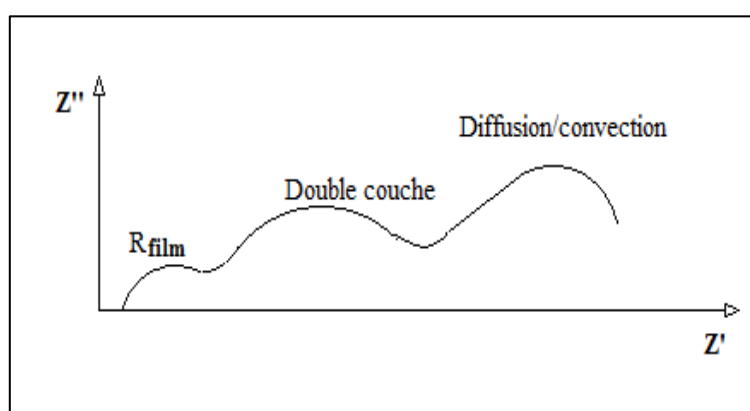
**Figure I.8** Déphasage  $\alpha$  observé au niveau du repère spectre : (a) cas idéal, (b) spectre obtenu dans la plupart des cas pratiques

Dans le cas d'une simple adsorption de l'inhibiteur, le spectre d'impédance est représenté, dans le plan de Nyquist, par une boucle capacitive plus ou moins aplatie, pouvant présenter un déphasage par rapport à l'axe des réels (figure I.8). L'adsorption progressive des molécules inhibitrices sur le substrat se caractérise, sur le diagramme d'impédance, par une augmentation de la boucle capacitive, à savoir une augmentation de  $R_{tc}$  conjointement à une diminution de  $C_{dc}$ .





**Figure I.9** Diagramme d'impédance correspondant à l'interface métal/électrolyte après adsorption et formation d'un film à la surface



**Figure I.10** Diagramme d'impédance correspondant à l'interface métal/électrolyte après adsorption et formation d'un film à la surface avec diffusion

Dans le cas de la formation d'un film tridimensionnel, le diagramme d'impédance est plus complexe. Pour un film épais (quelques  $\mu\text{m}$ ), le spectre d'impédance dans le plan de Nyquist est formé de deux boucles capacitives plus ou moins découplées en fréquences (figure I.9). (Bommersbach .P, 2005).

La boucle à hautes fréquences peut être attribuée à la contribution du film inhibiteur, quant à celle à basses fréquences, au transfert de charge à l'interface  $R_f$  représente la résistance du film inhibiteur. L'évolution de ce paramètre est liée principalement à l'augmentation du pouvoir protecteur du film ou à la pénétration de l'électrolyte à travers le film (Diguet 1996) (figure I.10).  $C_f$  représente la capacité du film et s'exprime par la relation :

$$C_f = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{A}{e} \quad (\text{I.27})$$

où  $C_f$  est la capacité,  $\varepsilon$  la permittivité relative du diélectrique,  $\varepsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide,  $A$  l'aire de l'électrode et  $e$  l'épaisseur du diélectrique.

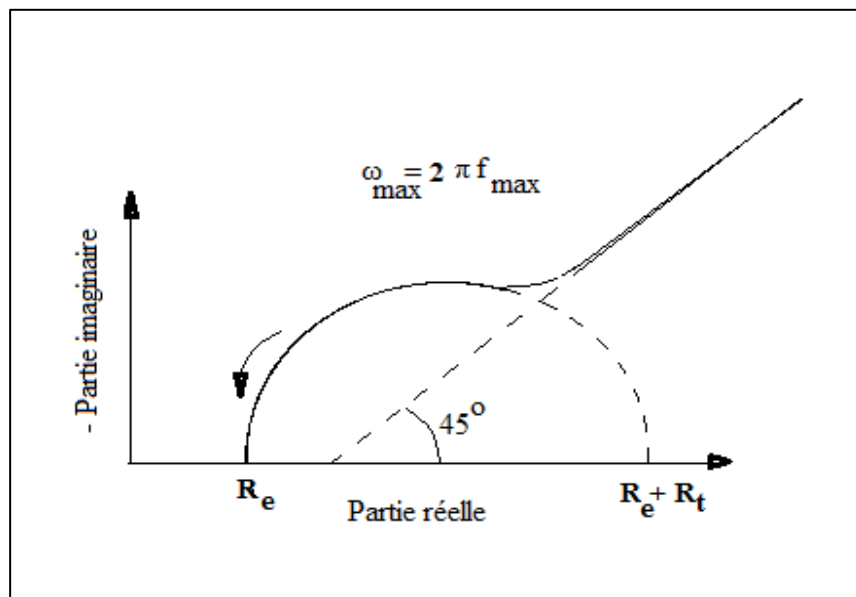
Si la cinétique est contrôlée par un processus mixte d'activation-diffusion, il faut prendre en compte le courant lié au phénomène de relaxation des éléments actifs dans la couche de diffusion en fonction de la fréquence de perturbation en plus du courant faradique.

L'impédance de diffusion est connue sous le nom d'impédance de Warburg. Selon l'hypothèse choisie pour décrire la variation de concentration des éléments dans la couche de diffusion, l'impédance de Warburg peut avoir plusieurs expressions différentes. Par exemple, si la couche de diffusion est considérée comme semi-infinie, l'impédance de Warburg prend la forme suivante :

$$Z_w(\omega) = \frac{\sigma(1-j)}{\sqrt{\omega}} \quad (\text{I.28})$$

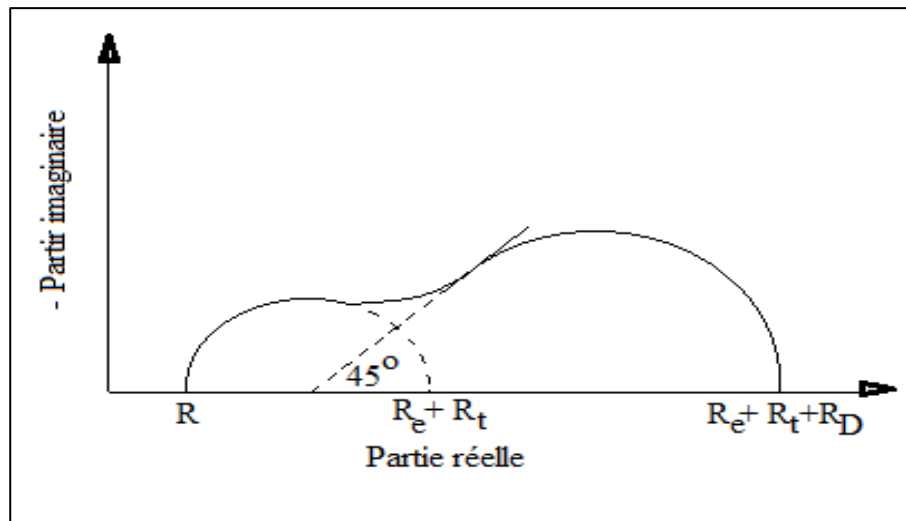
Sur la droite de diffusion, par exemple, la limite à basses fréquences, la résistance de polarisation ( $R_p$ ) est infinie. Dans le diagramme de Nyquist (Figure I.11), apparaît ce qu'on appelle l'impédance de Warburg  $Z_W$ . Elle est représentée dans la figure par un processus de transfert de charge à l'interface comme précédemment, mais suivie d'une droite de pente 1.

Ce diagramme correspond à la diffusion dans une couche d'épaisseur semi-infinie



**Figure I.11** Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion à couche infinie

Le profil de concentration dans un régime dynamique est amorti rapidement et l'impédance se comporte comme l'épaisseur de couche de diffusion finie. A basses fréquences, le diagramme s'incurve et s'approche de l'axe des réelles (figure I.11). Cette intersection donne accès à la résistance de polarisation,  $R_p$ .



**Figure I.12** Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion dans une couche à épaisseur finie.

La mesure d'impédance nous permet donc de déterminer la résistance d'électrolyte  $R_e$ , la résistance de transfert de charge  $R_t$ , la résistance de polarisation

L'inductance  $L$  a une impédance donnée par la relation suivante:

$$Z_L(\omega) = jL\omega \quad (I.29)$$

Elle peut servir dans le cadre de l'impédance mesurée sur des systèmes complexes (batteries par exemple).

### ✓ Circuits électriques équivalents CEE

Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent CEE. Chacun des composants utilisés, branchés en série ou en parallèle, représente un phénomène physique particulier. Ces modèles sont ensuite utilisés pour ajuster les diagrammes expérimentaux afin d'extraire les paramètres nécessaires à la compréhension du système étudié. Bien entendu, cette façon de faire est une simplification et suppose que les différents phénomènes sont indépendants les uns des autres, ce qui n'est pas le cas dans la réalité. Toutefois, l'erreur introduite par l'utilisation de cette forme de modèle est suffisamment faible pour que cette simplification puisse être considérée comme acceptable (Bommersbach 2005).

L'interprétation des diagrammes par l'intermédiaire du CEE doit respecter deux conditions:

- Tous les éléments du circuit doivent avoir une signification physique précise, associée aux propriétés du système.
- Le spectre simulé à partir du CEE doit être le plus fidèle possible au spectre expérimental

Dans la construction de ces circuits électriques équivalents, certains composants utilisés sont identiques à de véritables composants électriques, comme la résistance  $R$ , la capacité  $C$  ou même l'inductance  $L$ . D'autres composants sont spécifiques aux processus électrochimiques comme l'impédance de Warburg vue précédemment ou le CPE (constant phase élément).

Il existe plusieurs modèles de circuits équivalents fréquemment rencontrés. Le plus simple sert à modéliser le comportement d'électrodes bloquantes (figure I.13a), c'est-à-dire que l'électrode est placée dans des conditions telles qu'il ne se produit pas de réaction faradique. Ce circuit est constitué d'une résistance d'électrolyte  $R_e$  branchée en série avec une capacité inter-faciale.  $C_0$  ou un CPE ( $Q_{0,\alpha}$ ) si le comportement est non idéal. Selon le type d'échantillon, cette capacité peut être une capacité de double couche de film d'oxyde,...etc.

Quand il y a réaction faradique, le modèle devient plus complexe. Ainsi, s'il n'y a pas de contrôle diffusionnel, le schéma classiquement utilisé est celui présenté sur la figure I.13b. C'est une évolution du modèle de l'électrode bloquante où une résistance  $R_{tc}$  traduisant le transfert de charge est branchée en parallèle avec la capacité de double couche.

Par contre, en cas de contrôle diffusionnel, il faut ajouter, en série avec la résistance de transfert de charge, une impédance de Warburg  $W$  comme il est indiqué sur la figure I.13c. Ce circuit est connu sous le nom de modèle de Randles. Le choix du type d'impédance de Warburg se fait en fonction des conditions expérimentales.

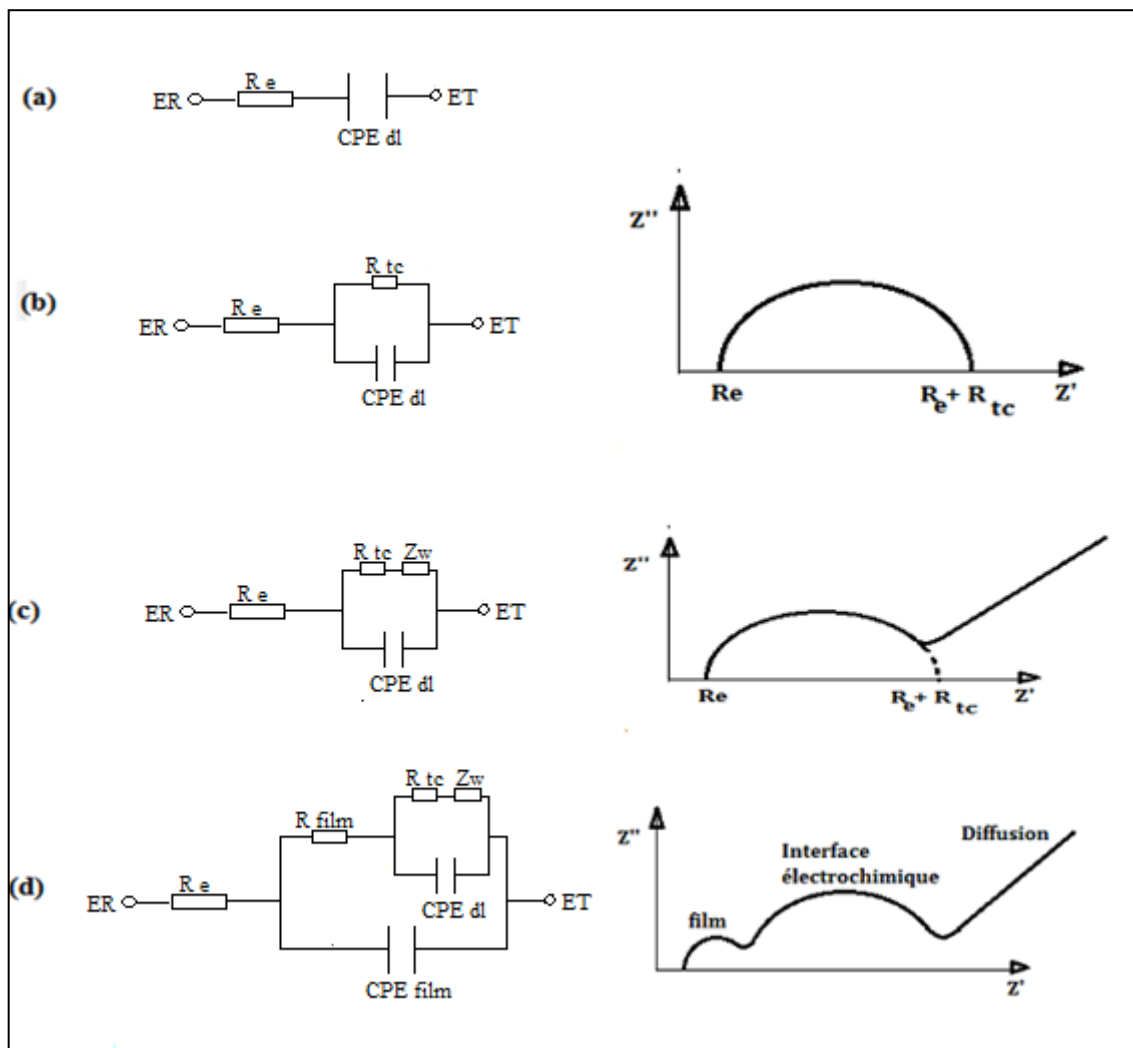
Dans l'étude d'électrodes recouvertes par un film polymère (peinture), le modèle le plus répandu est le modèle proposé par Beaunier. Il est présenté sur la figure I.13d. Ici, un premier groupe de composants est associé aux caractéristiques du film poreux avec  $R_{pore}$  ou  $R_{film}$  (résistance de pore) et  $C_f$  (capacité de film), et un second traduit les processus se déroulant à l'interface métal/peinture ( $R_{tc}$  et  $C_{dc}$  cités précédemment).

Il existe bien d'autres types de circuits équivalents, chacun d'entre eux décrivant un système particulier. La manière dont est branché chaque composant ainsi que l'ordre de leur

apparition sont importants, à la fois pour le calcul de l'impédance et pour la lisibilité du modèle. Il faut suivre la logique physique du système: les processus successifs sont branchés en série alors que les processus simultanés sont branchés en parallèle.

Par exemple, dans le cas du circuit de Randles (figure I.13c), seul  $R_e$  est présent loin de l'interface. Au niveau de l'interface, l'établissement de la double couche et le transfert de charge s'effectuent simultanément. Par contre, il est nécessaire que l'espèce active ait accès à la surface de l'électrode pour que la réaction se produise. C'est pourquoi  $W$  et  $R_{tc}$  sont branchés en série, le tout étant connecté en parallèle avec  $C_{dc}$  (ou  $Q_{dc}$ ).

Cependant, il est souvent observé que les circuits équivalents contenant seulement des résistances, des capacités et des inductances ne décrivent pas correctement les données expérimentales d'impédance. Dans ces cas, des CPE (Constant phase élément) sont utilisés à la place des capacités pour prendre en compte la non-idéalité du système.



**Figure I.13** Modèles électriques et spectres d'impédance associés (ET : électrode de travail et ER : électrode de référence).

---

## **I.4.5 Méthodes de caractérisation de surface**

### **I.4.5.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

### **I.4.5.2 Diffraction de rayons X**

La diffraction de rayons X (DRX) permet d'identifier les phases présentes dans l'échantillon par comparaison aux cartes internationales de diffraction, de déterminer les paramètres de maille d'un réseau cristallin et des positions atomiques, ainsi que de calculer la taille des cristallites  $d_{DRX}$  en appliquant la méthode de Sherrer.

L'échantillon est soumis à un faisceau de rayons X monochromatique produit par une anticathode de cuivre de longueur d'onde  $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ , bombardée par des électrons (émis par un filament de tungstène) accélérés sous une tension de 45 kV. Le diffractomètre est équipé de fentes de Soller à l'avant du porte échantillon tournant d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan, permettant ainsi d'augmenter le nombre de rotations possibles des plans réticulaires, de telle sorte à obtenir simultanément tous les faisceaux susceptibles de diffracter.

Le diffractomètre est couplé à un micro-ordinateur qui permet le traitement des diffractogrammes. Le logiciel diffract-plus basé sur les fiches JCPDS faisant correspondre les distances inter réticulaires "d" aux angles "2 $\theta$ " enregistrés a été utilisé.

## **I.5 Conclusion**

Cette synthèse bibliographique nous a permis de comprendre quelques concepts de formation des dépôts dans l'industrie pétrolière. La multiplicité et l'interdépendance des paramètres de ces derniers rendent compte de la complexité du phénomène. Nous avons également décrit dans ce chapitre un certain nombre de connaissances établies sur les mécanismes d'action des inhibiteurs de dépôt et leur efficacité et l'importance des interactions dépôt/inhibiteur.

L'étude menée sur les processus d'inhibition des dépôts de Sulfate de Baryum est un axe primordial qui nous permettra d'évoluer dans le perfectionnement de nouvelles approches expérimentales.

**Chapitre II**

**Techniques et Conditions**

**Expérimentales**

---

## II. Techniques et conditions expérimentales

### II.1 Les échantillons d'eaux

Les résultats des analyses physico-chimiques des eaux prélevées du site TFT au début de l'exploitation, notés « LIAS 1 » et « ORDOVICIEN1 », sont donnés dans le tableau II.1.

L'eau de formation de la roche réservoir nommée 'Ordovicien' est à 1645 m de profondeur.

L'eau d'injection provient du grès de Lias reposant au-dessus de l'Ordovicien.

À partir de ces données, les eaux d'injection « LIAS 2 » et de gisement « ORDOVICIEN 2 » ont été reconstituées et sont utilisées dans cette étude.

Le tableau II.1 ci-dessous regroupe les compositions chimiques des eaux d'injection et de gisement réelles et reconstituées.

La connaissance des compositions des eaux au départ est indispensable pour prévoir la précipitation des sels dans les conditions de l'étude. Les compositions chimiques des eaux d'injection et de gisement, et ainsi les teneurs en anions et en cations sont déterminées (chapitre II) à l'aide des techniques d'analyses décrites dans l'Annexe B à savoir: dosage des sulfates par la gravimétrie (norme : NF 90), dosage du calcium et du magnésium par la complexométrie, dosage des carbonates et bicarbonates par acidimétrie et dosage des cations  $\text{Na}^+$   $\text{K}^+$  et  $\text{Sr}^{2+}$  par la photométrie de flamme.

Le tableau II.1 regroupe les résultats des analyses des compositions chimiques de l'eau d'injection et de l'eau de formation de « Tin Fouyé Tabankort TFT ».



**Tableau II.1** : Résultats des analyses des compositions chimiques de l'eau d'injection et de l'eau de formation de « Tin Fouyé Tabankort TFT »

Concentration des ions en mg/l		Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ba <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>
<b>Eaux Réelles</b>	<b>Lias 1</b>	1075	57	321	111	8	165	1527	1296	-	-
	<b>Ordovicien 1</b>	38300	3115	33567	2797	1100	-	131 280	-	1 100	100
<b>Eaux Reconstituées</b>	<b>Lias 2</b>	1060	60	300	100	8	170	1482	1267	-	-
	<b>Ordovicien 2</b>	39 039	2975	33 924	2704	951	-	132 630		1 051	108

**Tableau II.2** Les caractéristiques physico-chimique des eaux réelles

	pH	Turbidité (UTN)	Conductivité (ms/cm)	Extrait sec ( g)	Matière en suspension (mg)
<b>Lias 1</b>	8,37	32,7	4,74	5,7018	4,8
<b>Ordovicien 1</b>	3.74	178	166,9	209,98	60

## **II.2 Dépôts en solution**

### **II.2.1 Étude de l'incompatibilité des eaux par gravimétrie**

L'étude d'incompatibilité des eaux d'injection et de gisement et la détermination du taux critique sont nécessaires avant d'entamer tout traitement avec les inhibiteurs de dépôts. Pour déterminer la quantité de dépôt produite par le mélange des eaux d'injection et de gisement des champs d'Illizi (Tin Fouyé Tabankort) nous avons utilisé la méthode de dosage par gravimétrie (norme : NF 90). Cette méthode repose sur la pesée des dépôts obtenus suite au mélange d'eau d'injection sulfatée (Lias) avec l'eau de gisement contenant les ions de baryum (Ordovicien) à différents rapports et déterminer le mélange qui aboutit à la formation du maximum de dépôt. Le sulfate de baryum se forme instantanément lorsque les deux solutions sont mélangées à n'importe quel rapport de mélange.

Toutes les manipulations ont été effectuées dans les conditions normales (condition de surface) de pression (1atm) et de température (25°C). La procédure de détermination de l'incompatibilité des eaux est résumée dans le protocole en Annexe C. VII.

L'incompatibilité des eaux a été étudiée par précipitation des sulfates présents dans l'eau d'injection EI avec les ions de baryum présents dans l'eau de gisement EG en déterminant la masse du dépôt  $BaSO_4$  par les mesures gravimétriques. Les rapports de volume des mélanges étudiés sont : 10/90, 20/80, 30/70, 40/60, 50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10 rapport eau d'injection/eau de gisement. Le taux critique correspondant au mélange qui conduit à la précipitation maximale de dépôt a été déterminé. (Procédures expérimentales décrites en ANNEXE C, VII)

### **II.2. Étude de l'inhibition des dépôts par la turbidité**

La turbidité est l'indice de présence de particules en suspension dans l'eau. Elle est déterminée à l'aide d'un néphélomètre ou turbidimètre de type HACH 2100N.

L'efficacité des inhibiteurs de dépôts est déterminée par mesure des variations des turbidités du mélange à taux critique (50/50 dans ce cas).

Le protocole expérimental est le suivant : une série de béchers contenant 50 ml d'eau d'injection auxquels sont ajoutés 0, 10, 25, 50, 75, 100 ppm d'inhibiteur de dépôt en utilisant une micro seringue, sont soumis à une agitation. L'eau de gisement (50 ml) est additionnée à

l'ensemble des béchers en agitant pendant 1, 3, 6, 24 heures. La turbidité de solution est mesurée après ces temps. L'efficacité des produits à différentes concentrations a été calculée et la dose optimale des produits anti-dépôts est déduite.

### **II.3 Dépôts en surface : Études électrochimiques**

#### **II.3.1 Matériels électrochimiques**

##### **II.3.1.1 Cellule électrochimique**

Un montage de cellule classique (figure II.1), en verre pyrex d'une contenance de 250 ml dans laquelle sont introduites trois électrodes, a été conçu afin de fixer une démarche expérimentale tout en assurant une bonne reproductibilité des résultats.

##### **II.3.1.2 Électrode de référence et contre électrode**

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturé (ECS). Elle possède un potentiel constant de 0,241 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) tel que :  $V/ECS = V/ENH + 0.241$

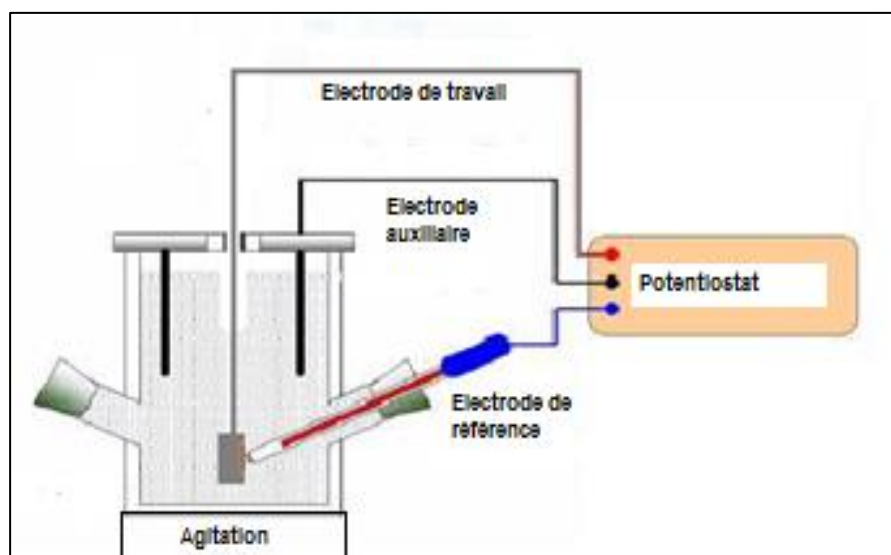
Le potentiel réversible de l'électrode au calomel dépend uniquement de l'activité des ions chlorures dans l'électrolyte (solution saturée de KCl). L'électrode de référence est placée le plus près possible de l'électrode de travail afin de limiter les erreurs de mesures dues à la chute ohmique induite par l'électrolyte. La contre-électrode est constituée d'une barre en graphite.

##### **II.3.1.3 Électrode de travail**

L'électrode de travail est confectionnée à partir d'un acier de type API 5L X70 sous forme de cylindre enrobé dans une résine isolante en laissant une surface active de 0,57 cm<sup>2</sup>. Elle est polie à l'aide de papier abrasif SiC puis lavée à l'eau distillée et séchée avant utilisation.

##### **II.3.1.4 Solution électrolytique**

La solution électrolytique est formée d'une eau d'injection reconstituée dont la composition chimique est donnée dans le tableau II.1. Un volume de 200 ml de cette solution est introduit dans la cellule.



**Figure II.1** Schéma du dispositif expérimental utilisé lors des mesures électrochimiques

## II.3.2 Techniques électrochimiques

### II.3.2.1 La spectroscopie d'impédance électrochimique SIE

La chaîne électrochimique utilisée est de marque AUTOLAB PGSTAT 20 équipée du module FRA (Frequency Response Analyser). L'amplitude du signal de perturbation est fixée à 10 mV et la fréquence balayée est comprise entre 100 kHz et 1mHz. Les résultats sont interprétés et simulés par le logiciel Zview de Solartron.

### II.3.2.2 La chronoampérométrie CA

La chaîne électrochimique utilisée est de marque AUTOLAB PGSTAT 20 équipée de module GPES. Cette technique consiste à soumettre les électrodes à un potentiel de polarisation de -1 V/ECS, et à mesurer, en fonction du temps, le courant qui passe au travers des électrodes pendant l'entartrage provoqué par la polarisation cathodique. La solution de mélange choisie est de 100:10 (eau d'injection: eau de gisement).

## II.3.3 Les mesures en absence d'inhibiteurs de dépôts

### II.3.3.1 Solutions d'immersion

Les solutions d'immersion sont constituées de mélanges des deux eaux incompatibles reconstituées décrites précédemment (eau de Lias2 et eau Ordovicien2) à des rapports de volume eau d'injection EI/ eau de gisement EG de : 50/50, 50/5, 0/50 et 50/0. Les électrodes sont plongées dans ces solutions pendant 48 h puis sont retirées et placées dans la cellule électrochimique pour des mesures spécifiques.

### **II.3.3.2 Formation des dépôts en surface**

La spectroscopie SIE ainsi que la chronoampérométrie CA sont utilisées pour étudier l'effet entartrant des mélanges sur le substrat métallique. Le rapport qui conduit au maximum de dépôt en surface, a été déterminé à partir de ces mesures électrochimiques.

### **II.3.3.3 Influence du temps d'immersion**

L'influence du temps d'immersion sur la formation de dépôt à la surface des électrodes de travail, est suivie par les mesures de l'impédance électrochimiques au potentiel abandon. La solution d'immersion étant fixée, les temps varient de 12h, 24h et 48h.

### **II.3.4 En présence d'inhibiteurs de dépôts**

#### **II.3.4.1 Les inhibiteurs de dépôts**

Les inhibiteurs de dépôt commerciaux utilisés dans cette étude sont les suivants :

**Inhibiteur A** Solution aqueuse de phosphonate d'ammonium; produit par Baker Petrolite.

**Inhibiteur B** polymère de phosphonate, produit par Clariant.

**Inhibiteur C** Ester de phosphate et de polyacrylate neutralisé, produit par Baker Petrolite.

Pour des raisons de confidentialité, les compositions chimiques des inhibiteurs ne sont pas détaillées sur les fiches techniques, seules les familles des composés sont données.

#### **II.3.4.2 Mode opératoire**

Les solutions commerciales d'inhibiteurs sont diluées puis ajoutées à des concentrations. de : 10, 20, 25, 50, 75,100 et 200 ppm dans les solutions d'eau d'injection (50ml) avant le mélange. Quelques minutes d'agitation sont nécessaires avant d'ajouter les 5ml d'eau de gisement. Les électrodes de travail sont introduites dans ces mélanges et laissées en immersion pendant 48h. En dernier lieu, elles sont retirées et placées dans la cellule électrochimique qui contient l'eau d'injection pour les mesures d'impédance.

Pour les mesures chronoampérométriques, le mélange des solutions en présence des inhibiteurs s'effectue in situ dans la cellule électrochimique. Dans notre cas, le potentiel de polarisation de l'électrode est de -1 V/ECS.

#### **II.4 Analyses de surface**

La diffractométrie des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB) sont utilisées pour caractériser les dépôts formés en surface et en solution. Le premier, un dépôt obtenu sur un substrat métallique après 48h d'immersion dans la solution de mélange insaturée (50:5 de EI:EG). Le second est un dépôt formé à partir d'une solution sursaturée en sulfate de baryum (mélange 50:50), filtré et séché puis analysé sous forme de poudre. Le diffractomètre utilisé est de marque PHILIPS-binary modèle RD. Les images sont prises avec le microscope électronique à balayage de marque Philips de type ESEM XL30.

---

# **Chapitre III**

## **Résultats et Discussion**

### **Partie 1**

#### **Formation et Caractérisation du**

#### **Dépôt de Sulfate de Baryum**

---

Dans la première partie de ce travail, nous avons utilisé la méthode gravimétrique pour quantifier une espèce soluble transformée en un composé insoluble par précipitation sélective, dans un milieu déterminé. Dans notre cas, la précipitation des ions sulfates présents dans l'eau d'injection par les ions baryum trouvés dans l'eau de gisement a été réalisée pour différentes proportions de mélange. Et les masses des précipités ont été déterminées par la méthode de la pesée. Par ailleurs, les techniques électrochimiques sont employées pour étudier les dépôts formés sur des surfaces d'électrodes en acier ordinaire, plongées dans les solutions des eaux incompatibles précédentes.

Il est très important de faire une distinction entre les deux études; la première concerne la détermination des masses des dépôts homogènes formés en solution et la deuxième est relative à l'étude des variations des paramètres électrochimiques des électrodes recouvertes d'un dépôt (hétérogène) précipité en surface.

### **III.1.1 Méthode gravimétrique**

#### **III.1.1.1 Étude de l'incompatibilité des eaux**

Dans cette partie, nous avons travaillé sur des eaux réelles et reconstituées afin de comparer l'action des inhibiteurs sur les dépôts issus des milieux naturels (eaux réelles) et ceux de synthèse. (eaux de reconstitution) Le suivi des turbidités en présence des inhibiteurs avec le temps est indispensable si on veut étudier la cinétique et la variation de l'efficacité.

Les solutions d'eau d'injection réelles (Lias) sulfatées auxquelles sont ajoutées les solutions d'eau de gisement (Ordovicien) riche en baryum, à différents rapports de volume, provoquent instantanément un précipité blanc dès leur contact direct. L'agitation est nécessaire afin d'avoir la certitude que les ions baryum ( $Ba^{2+}$ ) ont réagi avec les ions sulfates ( $SO_4^{2-}$ ) avec pour conséquence l'apparition d'un précipité blanc qui sera filtré. Ce processus est régi par la réaction:  $SO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaSO_4$ .

Pour finir le résidu obtenu est pesé ce qui permet de calculer la masse du dépôt suivant le protocole établi en Annexe C. VII. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III.1 suivant :



**Tableau III.1.1** Résultats expérimentaux et théoriques des mélanges de solutions incompatibles de la région de TFT dans les conditions de surface.

Rapport Eau injection/eau gisement		10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%
Valeurs théoriques	$[SO_4^{2-}]_0 / (mol/l)$	1,35	2,70	4,06	5,41	6,75	8,12	9,45	10,83	12,15
	$[Ba^{2+}]_0 / (mol/l)$	3,98	3,54	3,10	2,65	2,21	1,77	1,33	0,886	0,443
	$Q_{sp} \cdot 10^{-6}$	5,37	12,70	16,71	19,00	19,84	19,08	16,73	12,64	6,51
	<b>SR</b>	0,53	1,26	1,65	1,88	<b>1,96</b>	1,89	1,65	1,25	0,64
	$n_{pré} / 10^{-3} (mol/l)$	1,35	2,70	3,10	2,65	2,21	1,77	1,33	0,886	0,44
	$T_{pré.th} (g/l)$	0,45	0,9	<b>1,035</b>	0,885	0,738	0,591	0,444	0,295	0,146
Valeurs expérimentales	$m_{exp} \text{ dépôt } (g)$	0,145	0,387	0,580	0,825	<b>0,960</b>	0,742	0,355	0,135	0,085
	$T_{Ba^{2+} exp} / (g/l)$	120,6	81,32	56,92	44,72	-	-	-	-	-
	$T_{SO_4^{2-} exp} / 10^{-3} (g/l)$	-	-	-	-	80,05	97,89	101,88	125,25	170,01
	$[SO_4^{2-}] / 10^{-4} (mol/l)$	-	-	-	-	8,33	10,19	10,6	13,0	17,7
	$[Ba^{2+}] / 10^{-4} (mol/l)$	5,08	3,43	2,4	1,88	-	-	-	-	-
	$n_{pré. exp} / 10^{-3} (mol/l)$	0,84	2,014	2,86	2,37	1,37	0,75	0,27	-	-
$T_{pré. exp} (g/l)$	0,28	0,67	<b>0,95</b>	0,79	0,45	0,25	0,09	,	-	

La précipitation du sel insoluble est due au mélange des eaux créant une solution saturée en sel. La solution ne peut plus contenir cette quantité de sel et les ions qui sont incompatibles entre eux forment un complexe insoluble qui précipite hors de la solution, sous forme de solide. Cette tendance du mélange à donner un précipité change avec le temps selon le rapport des eaux incompatibles.

Les masses des dépôts obtenus expérimentalement après mélange des différents volumes d'eaux incompatibles (eau d'injection /eau de gisement) sont représentés sur la figure III.1.1 (A).

On constate que le rapport de mélange qui conduit à un maximum de dépôt est à 50/50. Ce rapport déterminé expérimentalement est appelé taux critique de dépôt qui correspond au pouvoir d'entartrage maximum (Boak L.S 2012).

Théoriquement, on utilise un modèle de prévision thermodynamique de formation de dépôt (Boak L.S. 2012), pour le calcul des taux de saturation SR défini par l'équation (III.1.1)

$$SR = \frac{[Ba^{2+}]_0 [SO_4^{2-}]_0}{K_{sp}} \quad (III.1.1)$$

$[Ba^{2+}]_0$  Concentration initiale d'ions baryum (mol/l)

$[SO_4^{2-}]_0$  Concentration initiale de l'ion sulfate (mol/l)

Et 
$$Q_{sp} = [Ba^{2+}]_0 \cdot [SO_4^{2-}]_0 \quad (III.1.2)$$

$Q_{sp}$  Produit des concentrations initiales de  $Ba^{2+}$  et  $SO_4^{2-}$

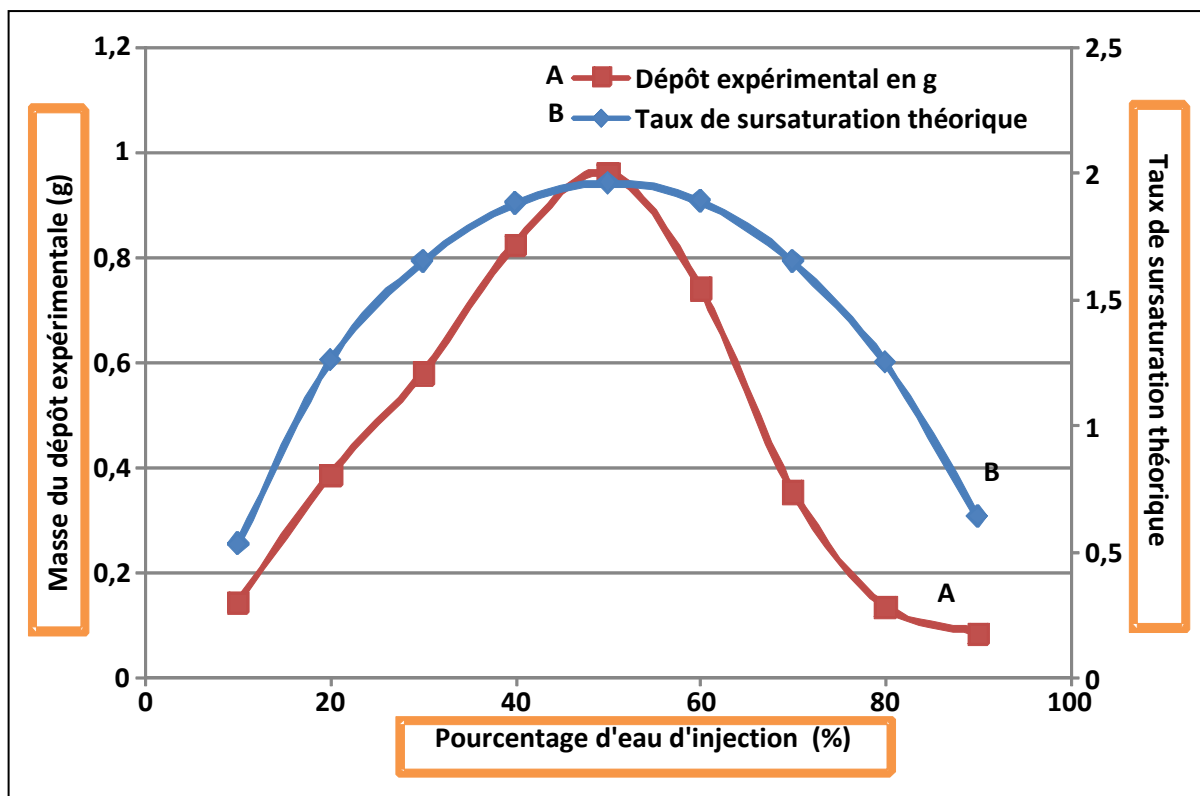
$K_{sp}$  Produit de solubilité de sulfate de baryum, dépend de la température T, pH et les forces ioniques spécifiques.

La courbe tracée à partir des valeurs théoriques du taux de saturation est donnée sur la figure III.1.1 (B). On constate que la courbe présente un maximum à un rapport de 50/50 du mélange des eaux. Ce taux de saturation déterminé théoriquement nous renseigne sur le mélange à taux critique qui ne peut être déterminé qu'expérimentalement

Le taux critique est déterminé expérimentalement par la méthode de gravimétrie, il représente le maximum de dépôt formé à partir des mélanges des eaux incompatibles. La figure III.1.1 (A) regroupe les masses des dépôts obtenus par mélange des eaux incompatibles à différentes proportions. Il est prévisible que le taux critique est à la même valeur du rapport de mélange que le taux de saturation. À un mélange de 50/50 la masse du dépôt formé est maximale et la solution est donc en équilibre thermodynamique.

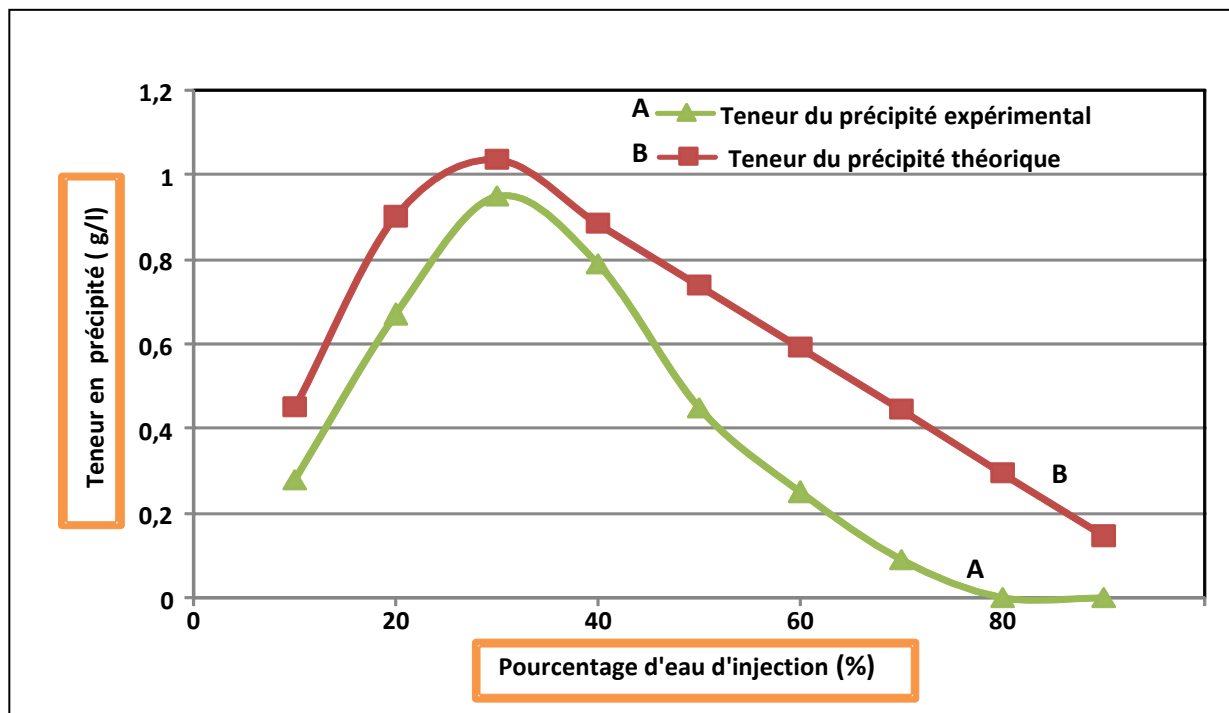
La figure III.1.2 (A et B) regroupe les tracés des teneurs expérimentales et théoriques des précipités obtenus pour les différents rapports de mélanges des eaux. On constate d'après les résultats obtenus que la précipitation maximale de sulfate de baryum se produit au rapport de mélange de 30:70 (eau d'injection/eau de gisement). Ce rapport de mélange correspond à un taux pour lequel le maximum des ions de  $Ba^{2+}$  s'associent aux ions sulfates  $SO_4^{2-}$  pour former un précipité de  $BaSO_4$  à teneur élevée.

D'après certains auteurs il est préférable d'effectuer les essais des effets des inhibiteurs de dépôts sur des solutions de mélange avec une teneur élevée en précipité plutôt que sur des mélanges à taux critique (Boak L.S 2012). Dans notre étude, nous avons testé les inhibiteurs de dépôts sur des solutions de mélange à taux de dépôt critique en utilisant la méthode gravimétrique supposant que cela correspond au maximum d'entartrage.



**Figure III.1.1**

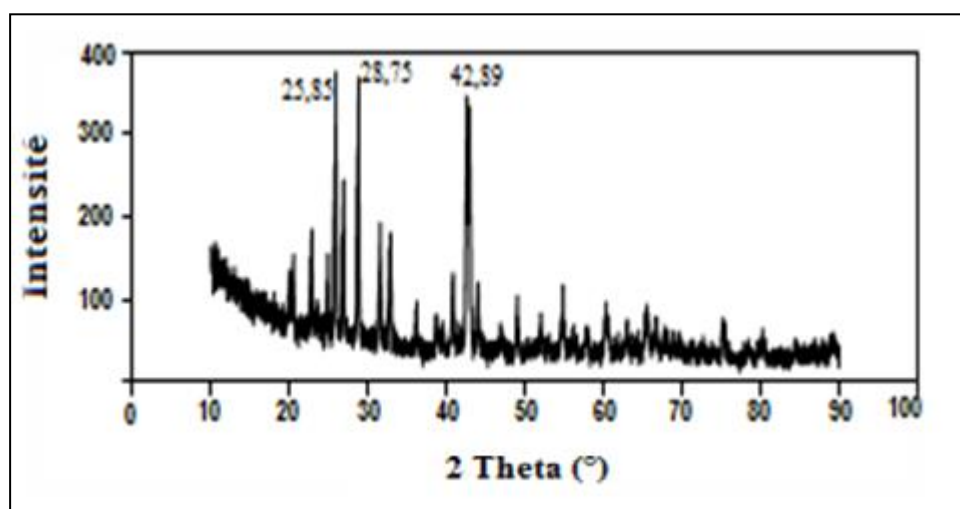
*Taux de saturation calculé théoriquement et masses de dépôt obtenus expérimentalement en fonction des pourcentages de l'eau d'injection.*



**Figure III.1.2** Valeurs théoriques et expérimentales des teneurs en sulfate de baryum en fonction du pourcentage d'eau d'injection.

### III.1.1.2 Caractérisation de surface par DRX et MEB

La figure III.1.3 représente le spectre drx du composé formé et filtré après mélange des eaux incompatibles à 50/50. Il s'agit principalement du sulfate de baryum.

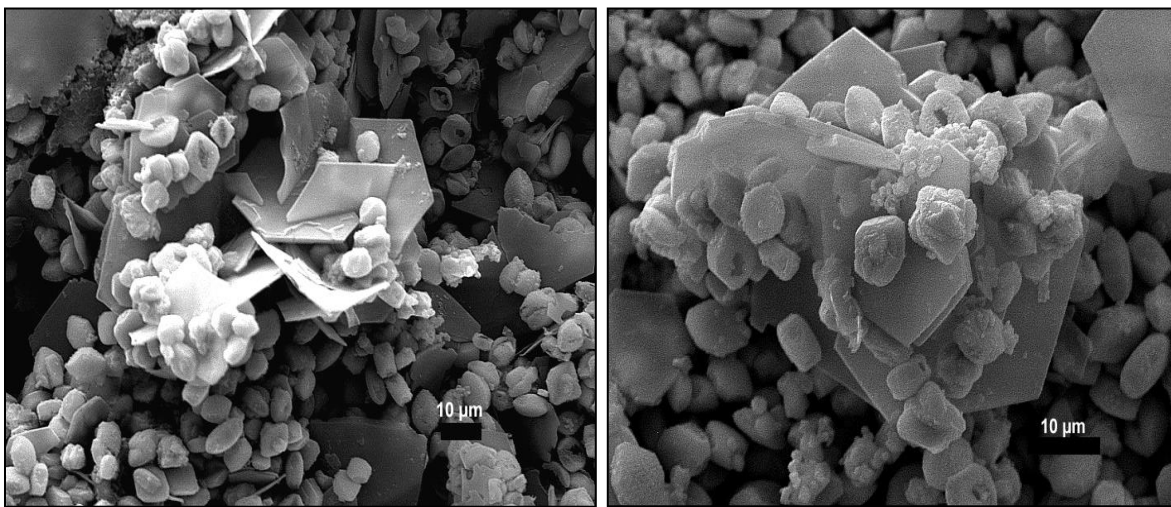


**Figure III.1.3** Diffractogramme du composé  $BaSO_4$  obtenu à partir du mélange 50/50 eau d'injection/eau de gisement

Les micrographies MEB réalisés sur le dépôt formé à partir d'un mélange d'eau d'injection et eau de gisement à 50/50, pendant 24h, sont présentés sur la figure III.1.4.

Les photos montrent une population de cristaux qui ne sont pas agrégés (ils ne sont pas liés entre eux par des ponts cristallins) et ils sont organisés en agglomérats (cristaux organisés par des liaisons de faible intensité) en solution. C'est la force ionique du milieu qui favorise l'agglomération en affaiblissant les interactions électrostatiques entre les cristaux. A plus forte sursaturation, la nucléation est importante.

A fort grossissement, on observe que les cristaux sont constitués de particules de morphologie bidimensionnelle plus fines agrégées sous forme de plaquettes qui donne naissance à des roses de sable. (Bernard-Michel B, 2002)



**Figure III.1.4** Micrographies MEB du dépôt homogène de  $BaSO_4$  obtenu au rapport de mélange d'eau d'injection /eau de gisement à 50:50 (24h).(agrandissement 2000 à gauche et 4000 à droite)

### III.1.2 Méthodes électrochimiques

#### III.1.2.1 Résultats de l'impédance électrochimique SIE

Les électrodes en acier laissées sans agitation pendant 48h d'immersion dans des solutions d'eau d'injection (EI) et d'eau de gisement (EG), prises séparément et dans les mélanges de ces deux eaux à des proportions 50:50 en volume (soit  $[Ba^{2+}] = 0,0038$  mol/l et  $[SO_4^{2-}] = 0,0068$  mol/l) et 50:5 (soit  $[Ba^{2+}] = 6,95 \cdot 10^{-4}$  mol/l et  $[SO_4^{2-}] = 0,0123$  mol/l) ont été étudiées par la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Les diagrammes d'impédance obtenus sont représentés dans la figure III.1.5

Dans le cas où la solution d'immersion est formée de l'eau de gisement seule (figure III.1.5a), le diagramme d'impédance obtenu est constitué d'une seule constante de temps dont

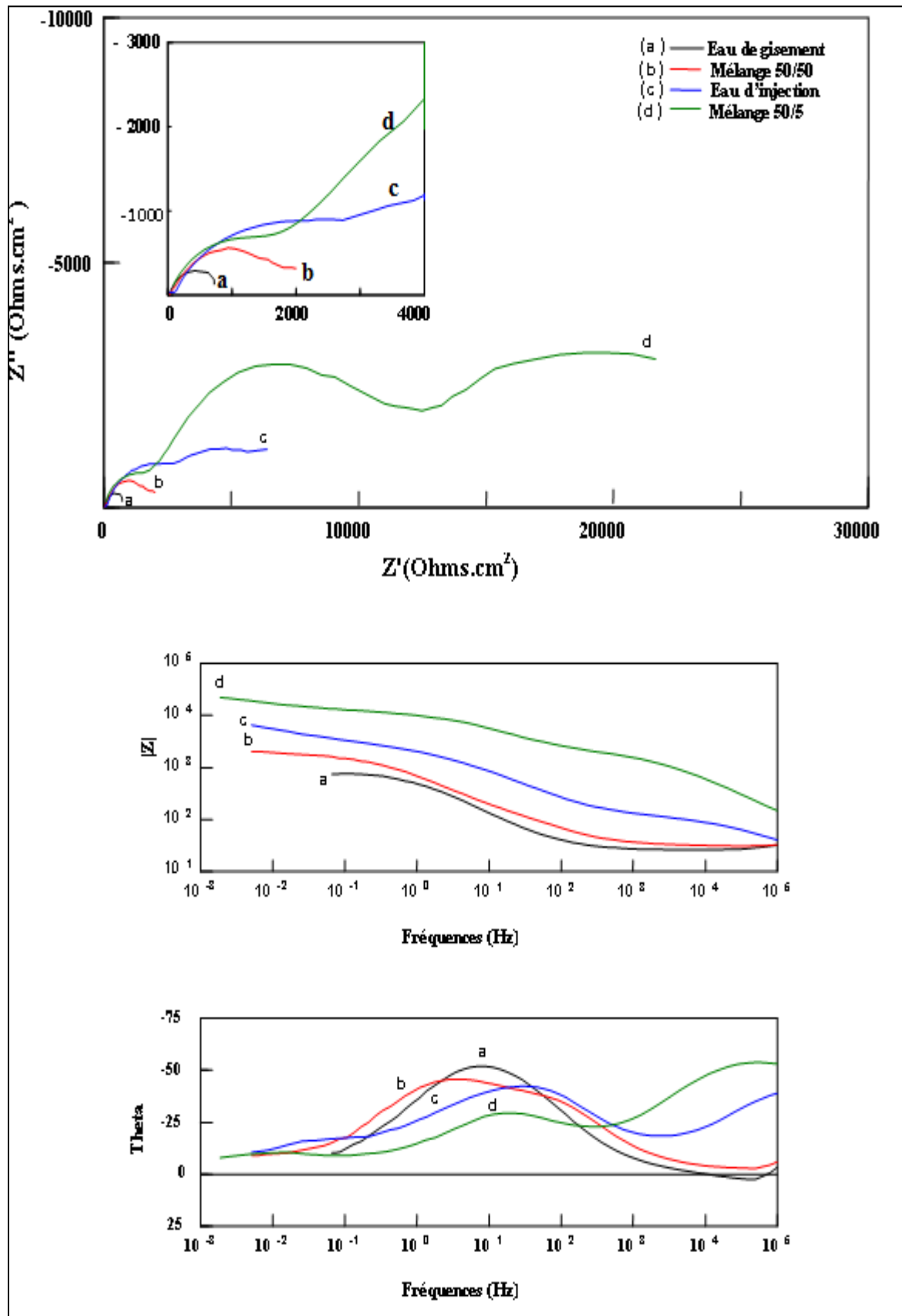
La boucle d'impédance en représentation de Nyquist est relativement faible. Cela témoigne de l'affaiblissement de la résistance par rapport à l'état originel de l'acier dès les premières heures d'immersion due aux propriétés chimiques de la solution chargée d'eau de gisement.

À des proportions égales du mélange EI: EG (50:50), une boucle de résistance de  $\sim 1800$  Ohms, indiquant que le métal n'est pas recouvert de dépôt (figure III.1.5b).

La formation de tartre sur l'électrode plongée dans l'eau d'injection s'identifie, sur le diagramme des phases de la représentation de Bode, par deux constantes de temps figure III.1.5c. La boucle à faibles fréquences, sur le diagramme de Nyquist (figure III.1.5c), est liée à la résistance de transfert de charge  $R_{ic}$ , à l'interface dépôt/solution et la capacité de la double couche correspondante. La boucle apparaissant à hautes fréquences est relative à la résistance du dépôt  $R_{dépôt}$  et le dépôt est probablement du sulfate de calcium formé à partir de la solution d'eau d'injection.

Dans le cas où l'eau d'injection est en excès par rapport à l'eau de gisement (rapport EI/EG = 50:5) le diagramme d'impédance obtenu est constitué de trois constantes de temps (figure III.1.5d). Un dépôt hétérogène formé à la surface de l'électrode est forcément à l'origine de ce type de diagramme. On constate que ce phénomène survient surtout lorsque le volume d'eau de gisement est relativement faible.

Ces résultats montrent que les eaux d'injection et de gisement mélangées à un rapport de 50:5 peuvent former un dépôt hétérogène à la surface de l'électrode dont la résistance est mesurable à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique. La résistance de l'électrode augmente avec l'augmentation de la proportion d'eau d'injection dans le mélange. À l'inverse, lorsque l'eau de gisement est supérieure ou égale au volume d'eau d'injection, la résistance de l'électrode diminue ce qui veut dire que l'eau de gisement riche en sels minéraux lorsqu'elle est présente en excès dans un milieu, est défavorable à la formation de dépôt.



**Figure III.1.5** Diagrammes d'impédance électrochimique relevés au potentiel de corrosion après 48h d'immersion dans différents mélanges d'eau d'injection et d'eau de gisement.

### III.1.1.2 Résultats de la chrono-ampérométrie

Les résultats de la chrono-ampérométrie enregistrés sur des électrodes de travail soumises à un potentiel de -1 V/ECS, nous ont permis d'étudier les mélanges des eaux utilisées.

Dans un premier temps, l'enregistrement des intensités du courant en fonction du temps ( $i = f(t)$ ) sont tracées pour l'eau d'injection et l'eau de gisement séparément, et dans un second temps, pour le mélange des deux eaux (figure III.1.6).

La courbe correspondant à l'eau de gisement donne une remontée d'intensité du courant (figure III.1.6a). Ceci traduit l'absence totale de dépôt à la surface de l'électrode à cause du comportement de l'eau de gisement chargée en sels minéraux. L'eau de gisement n'est donc pas favorable à la formation de dépôt, cela concorde avec les résultats d'impédance.

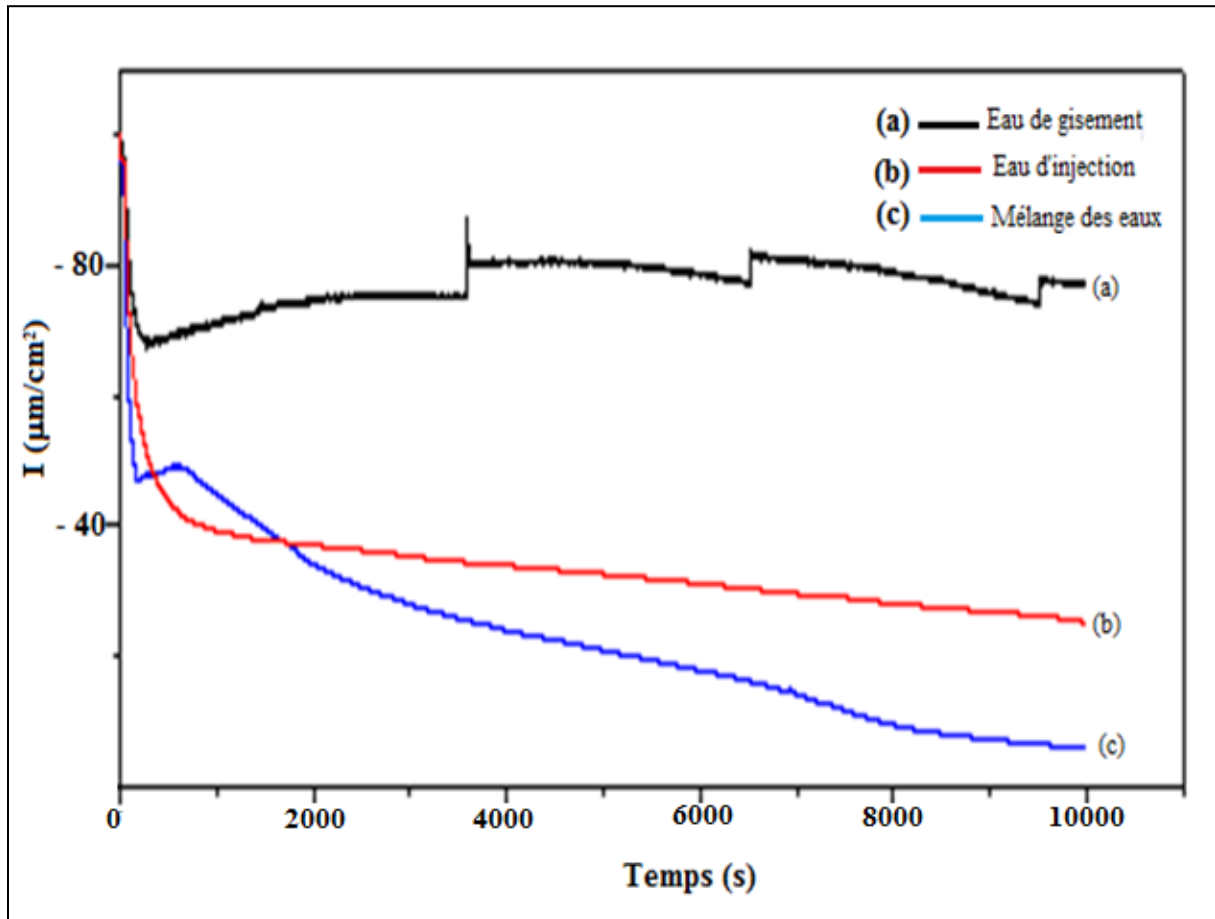
Dans le cas de l'eau d'injection brute, figure III.1.6b, on constate que l'intensité diminue en fonction du temps pour atteindre un courant résiduel proche de  $-22 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . L'intensité diminue au fur et à mesure que le recouvrement de la surface se fait et la pente correspondant à la tangente d'inflexion de la courbe d'entartrage accéléré et l'axe du temps correspond au temps d'entartrage  $t_E = 10 \text{ min}$ . On conclue dans ce cas, que cette eau possède un pouvoir entartrant dû à la présence des ions comme ceux du calcium, du strontium et sulfates susceptibles de former des précipités. Le recouvrement de la surface se fait par la formation d'un précipité, probablement de sulfate de calcium  $\text{CaSO}_4$ . Ce résultat conforte celui obtenu par la mesure de l'impédance électrochimique.

Pour la solution de mélange d'eaux injection/gisement à un rapport de volume de 50:5 (figure III.1.6c), l'intensité diminue avec le temps pour atteindre la valeur résiduelle de  $-5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Au cours du temps, le courant enregistré diminue au fur et à mesure que l'électrode se recouvre. Le dépôt recouvre progressivement la surface jusqu'à l'isolement du métal de l'eau. La valeur du courant résiduel donne une idée sur la compacité du dépôt.

Le temps d'entartrage est relatif à la vitesse d'entartrage, dans le cas de la figure III.1.6c, le processus d'entartrage est lent. Au cours de la première partie, l'étape de germination commence et les premiers cristaux apparaissent progressivement. Ensuite vient l'étape de cristallisation autour des germes formés qui grossissent tandis que d'autres apparaissent. Ces cristaux recouvrent l'électrode, ce qui explique la diminution de la densité du courant et la présence de pores ou fissures sur l'électrode recouverte assure le passage de courant faible.



La précipitation se poursuit jusqu'au blocage total de l'électrode ce qui induit des valeurs de densité de courant quasiment nulles. Lorsque la surface de l'électrode est recouverte en totalité d'un dépôt isolant, celui-ci n'augmente plus ou très lentement.

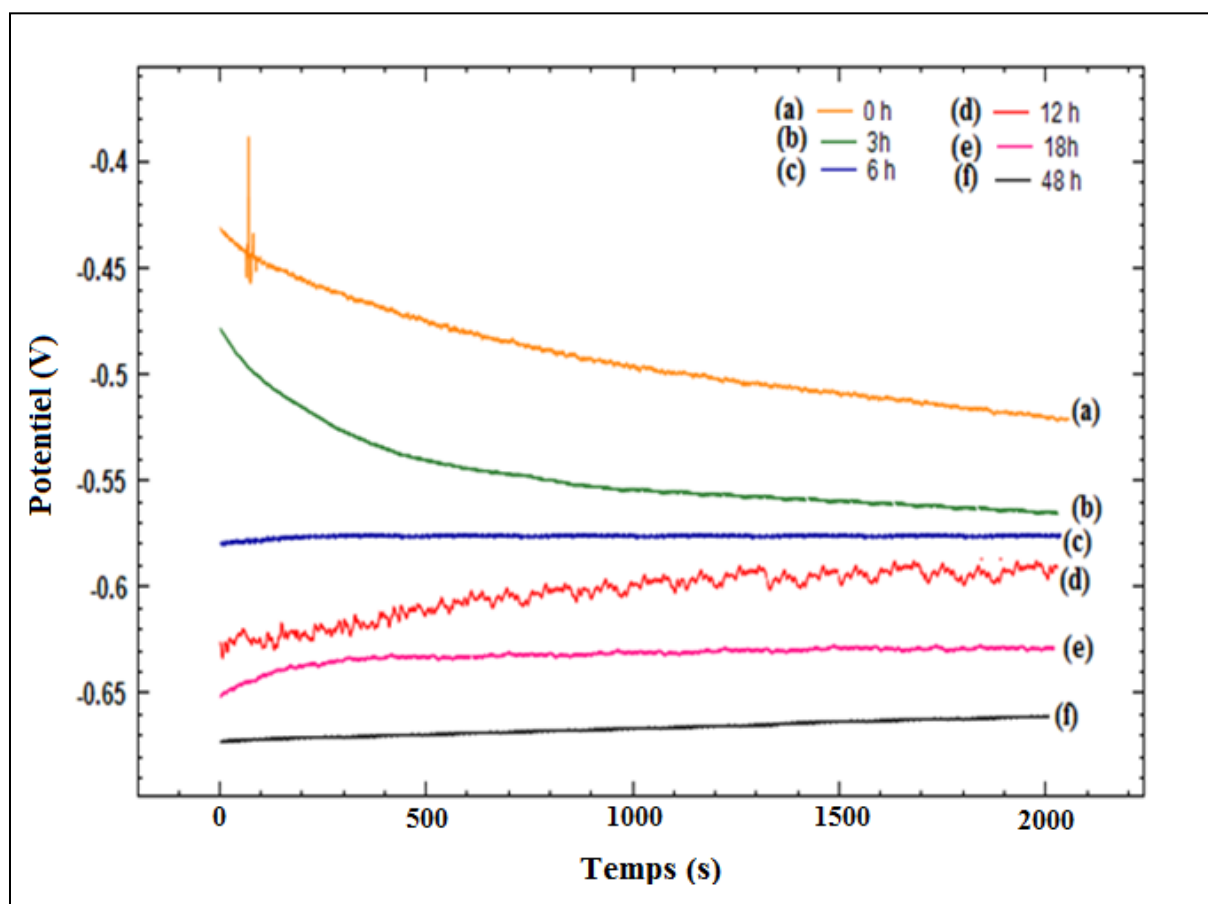


**Figure III.1.6** Courbes chronoampérométriques CA des eaux d'injection et de gisement et de leur mélange

### III.1.3 Effet du temps d'immersion

#### III.1.3.1 Suivi du potentiel abandon

Les courbes d'évolution du potentiel abandon ( $E_0$ ) à différents temps d'immersion sont représentées dans la figure III.1.7. Pour l'essai réalisé instantanément sur l'électrode sans immersion préalable (0 h d'immersion), l'évolution du potentiel, (figure III.1.7a,) caractérise la réaction du métal dans la solution d'électrolyte (eau d'injection) qui se stabilise à une valeur  $E_0 = -0,5 \text{ V} / \text{ECS}$ . Cette dernière, comparée à des courbes obtenues à des temps d'immersion de 3 h, 6h, 12h, 18h et 48h, révèle un déplacement de  $E_0$  vers des valeurs plus négatives (figure III.1.7).

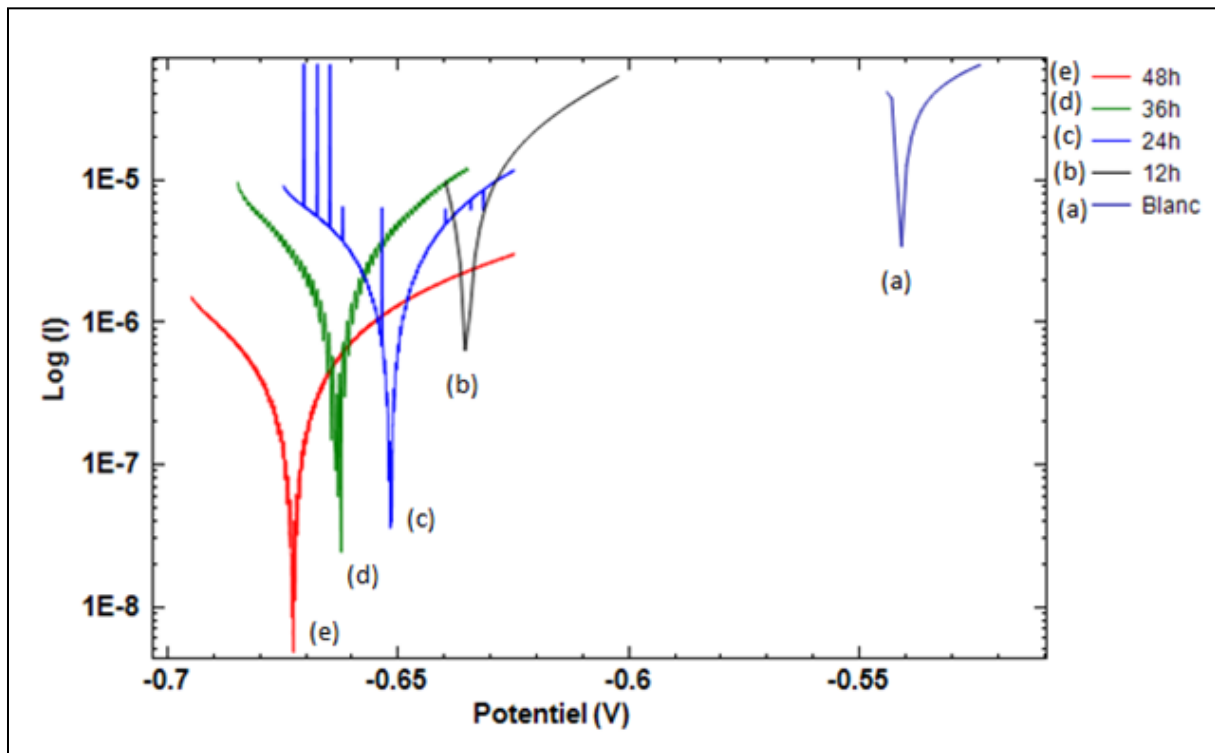


**Figure III.1.7** Suivi du potentiel en circuit ouvert de l'acier immergé dans les solutions de mélanges (eau d'injection : eau de gisement à 50:5) pour différents temps d'immersion et le métal sans immersion (0h d'immersion)

Au cours des premières heures d'immersion (<12h) le potentiel d'électrode diminue progressivement avec le temps, ensuite au delà de cette période (>12 h), une évolution ascendante est enregistrée (figure III.1.7(c,d,e)). Cela s'explique par le fait qu'au début de l'immersion, le métal s'oxyde par libération des ions  $\text{Fe}^{2+}$  en solution et par la suite, il se produit une attraction entre les ions  $\text{Ba}^{2+}$  en solution et le métal oxydé. À leur tour, les ions sulfates viennent s'associer aux ions de baryum et forment ainsi le dépôt de  $\text{BaSO}_4$ . La stabilité du potentiel du système indique l'effet protecteur de ce dépôt.

### III.1.3.2 Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation ont été tracées pour chaque électrode au potentiel  $E_{\text{corr}}$  dans le domaine cathodique avec une vitesse de balayage de  $0.5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  (figure III.1.8). A titre comparatif, la courbe de l'acier à blanc est également présentée.



**Figure III.1.8** Représentation logarithmique de courbe de polarisation des électrodes en acier API 5L X70 en circuit ouvert, immergées dans les solutions à différents temps d'immersion.

La figure III.1.8 présente l'évolution du logarithme de courant en fonction du potentiel, pour différents temps d'immersion. Les densités de courant sont fortement abaissées suite au recouvrement de l'électrode par le dépôt de sulfate de baryum et cet effet est d'autant plus marqué que le temps d'immersion augmente. On constate que les potentiels des électrodes se déplacent vers des valeurs plus négatives, cela signifie que la précipitation de dépôt à la surface favorise la diminution du potentiel.

### III.1.3.3 Mesures d'impédance EIS

Les spectres de la spectroscopie d'impédance électrochimique obtenus avec les électrodes de travail en immersion pendant 12 h, 24 h et 48 heures sont présentés dans la figure III.1.9. Pour comparaison, le diagramme d'impédance de l'acier au carbone est également donné sur cette figure.

Les représentations de Nyquist et de Bode (figure III.1.9 A et B) ont été choisies dans ce travail, car elles permettent de visualiser tous les phénomènes qui se produisent dans toute la gamme de fréquence.

Les spectres d'impédance obtenus au potentiel d'abandon sont enregistrés après plusieurs temps d'immersion. Dans l'encadré de la figure III.1.9, un agrandissement des spectres est proposé, afin de discerner, en particulier, les parties des diagrammes obtenus à hautes fréquences.

Les paramètres électrochimiques extraits des spectres d'impédances sont donnés dans le tableau III.1.2.

Les spectres d'impédance en représentation de Nyquist (figure III.1.9A), tracés pour différents temps d'immersion, présentent la même allure, composée de trois boucles capacitives aplaties caractérisées par trois constantes de temps dans les diagrammes de Bode (figure III.1.9B'). Ce type de diagramme est caractéristique des surfaces hétérogènes formées de dépôt poreux (Labraoui .K, 2016).

Aux hautes fréquences, le demi-cercle obtenu est relatif aux propriétés du dépôt et les paramètres enregistrés sont les résistances  $R_d$  et les capacités  $C_d$ . Cette boucle traduit l'effet barrière d'un dépôt poreux et la résistance d'électrolyte à travers les pores du dépôt qui augmente avec le temps d'immersion (Amand S, 2012). Avec l'augmentation du temps d'immersion, les résistances augmentent et les capacités diminuent. Cela veut dire que l'effet barrière devient plus prononcé et les pores se referment avec la croissance du dépôt solide. Les valeurs de capacités du dépôt  $C_d$  sont considérées comme négligeables devant celles de la double couche (Teghidet H, 2012).

Aux moyennes fréquences, les boucles trouvées sont liées aux transferts de charges à l'interface dépôt/solution. Les valeurs des résistances  $R_{ic}$  qui augmentent et les capacités de la double couche qui diminuent avec le temps d'immersion indiquent que le dépôt occupe progressivement la surface active et constitue une couche protectrice pour le métal. En effet, plus la surface active est réduite plus la résistance est grande.

Aux faibles fréquences, les boucles capacitives sont attribuées à la résistance de polarisation  $R_{polar}$ . Ces boucles sont liées aux phénomènes de transport des espèces électro-actives (diffusion). La forte augmentation de ces résistances  $R_{polar}$  avec le temps d'immersion dénote la difficulté de mobilité de ces espèces en présence de dépôt. La capacité  $C$  englobe la capacité du dépôt et celle de la surface active du métal. La diminution de cette capacité renseigne sur l'évolution de l'épaisseur de la couche du dépôt ; car plus la capacité est faible plus la couche est compacte et épaisse.

Pendant les premières heures d'immersion (avant 12 h), la faible résistance et la capacité élevée enregistrées, à de grandes fréquences (380 Ohms) révèlent l'existence de fortes charges à l'interface (0.004 mF/cm<sup>2</sup>). Ce phénomène est certainement dû à l'activité

métallique en solution (dissolution) . Par la suite (au delà de 24h) la formation progressive du dépôt en traine l'augmentation des résistances et diminution des capacités à hautes fréquences.

Sur le diagramme des phases de Bode (figure III.1.9.B), trois constantes de temps pour chaque temps d'immersion ont été enregistrées.

Dans la partie hautes fréquences  $10^2 \text{ Hz} < f < 10^5 \text{ Hz}$  , la valeur du module de l'impédance relevée graphiquement (module HF), donne une information quantitative sur la résistance du dépôt, souvent associée à une résistance d'électrolyte dans les pores du dépôt. Sur cet exemple (figure III.1.9B'), le module HF augmente en fonction du temps d'immersion. Cette augmentation est attribuée à la difficulté de pénétration de l'électrolyte dans le dépôt ce qui suppose une porosité très faible du dépôt.

La partie basse fréquence (BF) ( $f < 0,01 \text{ Hz}$  ) caractérise l'interface, sur la figure.III.9B', on note que le module d'impédance BF augmente en fonction du temps d'immersion. Ces observations indiquent que l'interface substrat/dépôt n'a pas subi de dégradation au cours de l'immersion (Amand S, 2012).

Il est important de signaler que la croissance du dépôt à la surface croit avec l'augmentation de l'angle de phase initial et cet effet est décelable sur le diagramme des phases de Bode. En effet, on remarque que la valeur de l'angle de phase initiale est différente de zéro et commence de 25 puis augmente jusqu'à 50 degré avec l'augmentation du temps d'immersion. Cela peut se traduire par une forte interaction entre les molécules de dépôt et le métal par l'adsorption ionique. Le processus d'adsorption met en jeu un transfert ou un partage d'électrons entre les ions en solution et les orbitales «d» vacantes de la surface du métal.

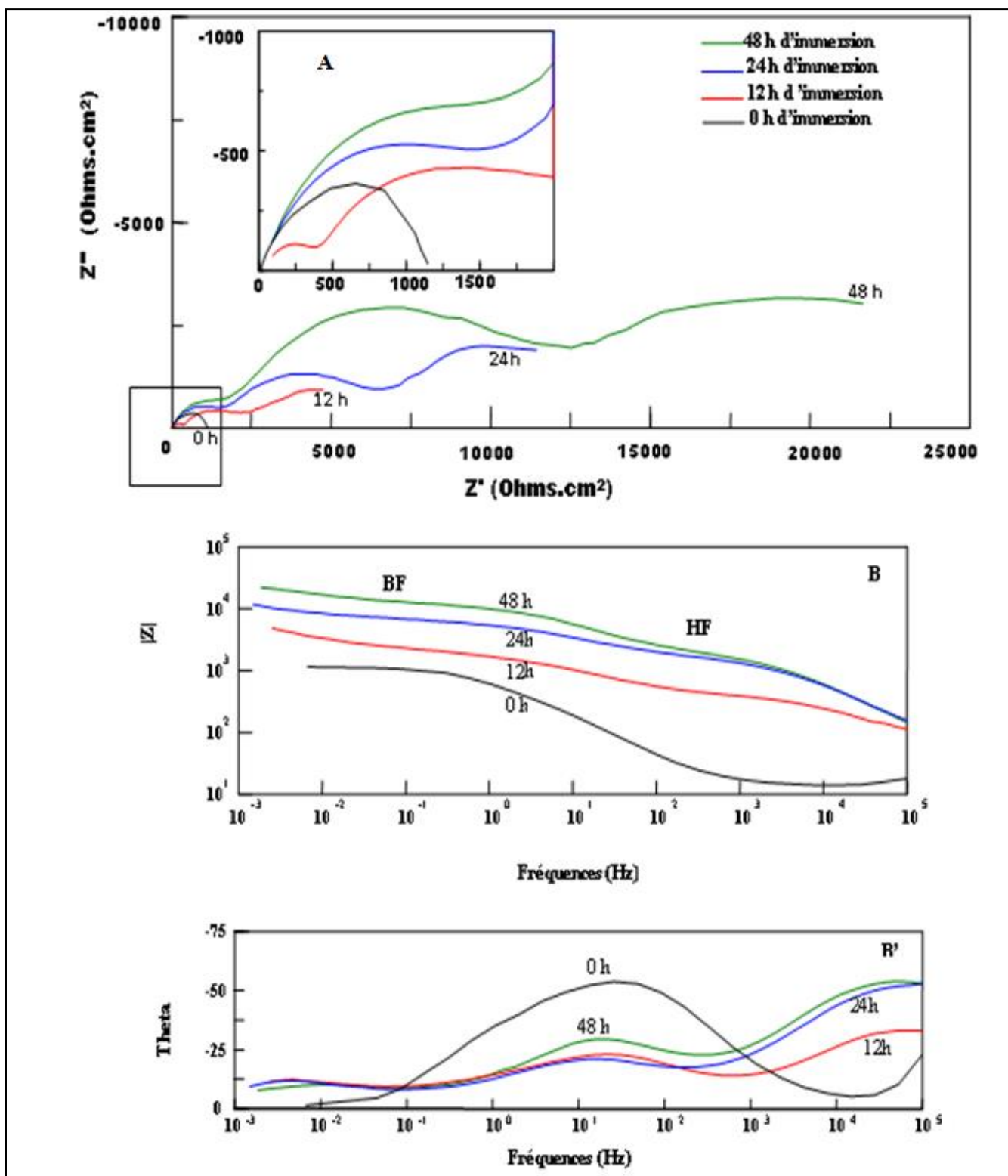


Figure III.1.9

Spectres d'impédance obtenus sur des électrodes en acier au carbone recouvertes de dépôt au cours des temps d'immersion différents.

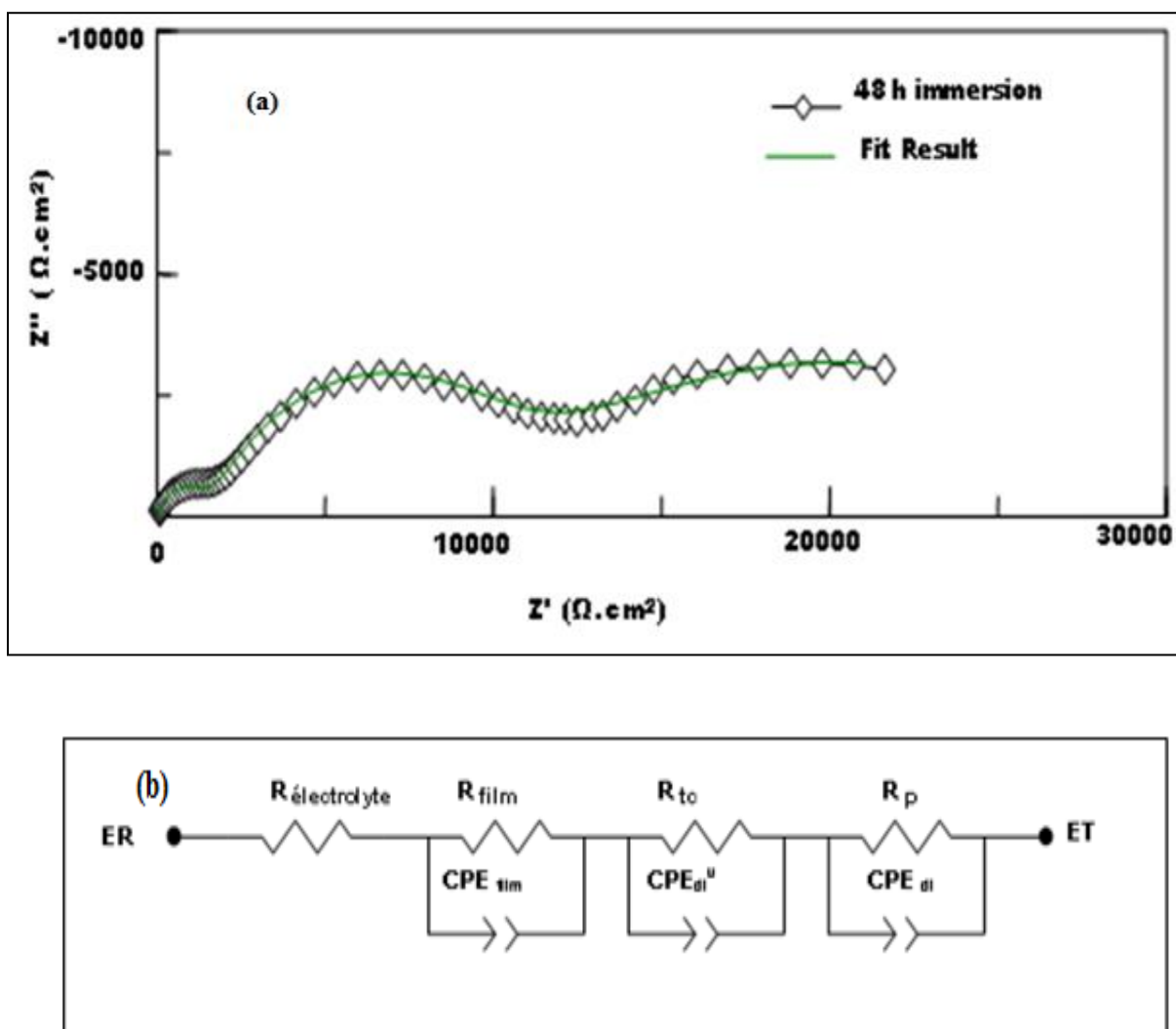
*Tableau III.1.2 : Paramètres extraits des diagrammes d'impédance de Nyquist pour différents temps d'immersion*

		$R_e$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_d$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$n$	$C_d$ ( $\text{mF}/\text{cm}^2$ )	$R_{tc}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$n$	$C_{dl}^0$ ( $\text{mF}/\text{cm}^2$ )	$R_{polar}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$n$	$C$ ( $\text{mF}/\text{cm}^2$ )
<b>Sans dépôt</b>		13,3	-	-	-	1150	0,70	0,277			
<b>Avec dépôt</b>	<b>12h</b>	22	380	0,58	0,0040	1650	0,58	0,100	5000	0,42	3,00
	<b>24h</b>	21	1400	0,70	0,0006	5000	0,609	0,025	10000	0,60	0,80
	<b>48h</b>	19	1325	0,8	0,00028	8117	0,676	0,013	22000	0,48	0,25

### III.1.3.4 Circuit électrique équivalent CEE

La forme des diagrammes d'impédance de la figure III.1.9, nous a conduit à proposer un modèle de circuit électrique dont l'ajustage a permis de donner un spectre similaire à celui obtenu expérimentalement. Cette superposition rassure sur le choix du modèle ainsi que la déduction des paramètres caractéristiques du système.

Le circuit électrique équivalent de l'interface électrode/dépôt/solution sans inhibiteur est représenté dans la figure III.1.10a où l'on remarque la superposition du spectre d'impédance simulé avec celui obtenu expérimentalement figure III.1.10b.



**Figure III.1.10** a) Spectre d'impédance expérimental de 48 h d'immersion et le spectre simulé correspondant. et b) Circuit électrique équivalent de l'interface dépôt/solution:



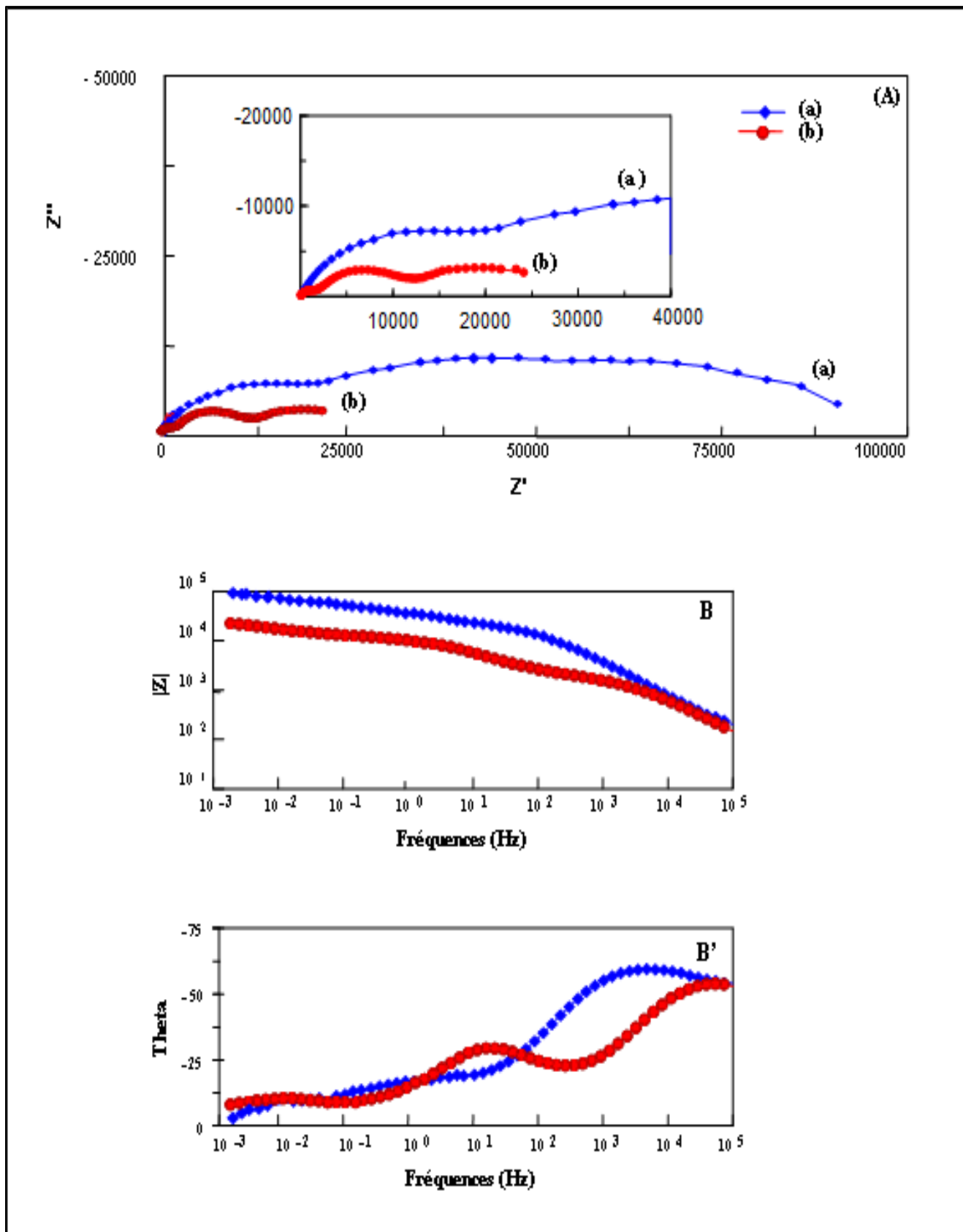
### III.1.4 Précipitation à potentiel imposé

Le spectre d'impédance électrochimique enregistré *in situ* après la mesure chronoampérométrique est présenté sur la figure III.1.11a. Le dépôt a été obtenu en imposant un potentiel de -1 V/ECS à l'électrode de travail, plongée dans un milieu formé d'eau d'injection (100 ml) mélangée à de l'eau de gisement (10 ml), pendant 3heures.

Le diagramme SIE enregistré sur l'électrode recouverte de dépôt formé par immersion pendant 48h est également donné sur la figure III.1.11b à titre comparatif.

Le spectre correspondant à la précipitation accélérée (figure III.1.1a), présente deux boucles capacitives aplaties et décentrées par rapport à l'axe des réels. Cette allure, reflète une distribution de temps déjà observée sur plusieurs types d'électrodes recouvertes d'une couche poreuse. Ces deux boucles sont interprétées classiquement comme étant, aux fréquences élevées, une boucle de transfert de charge, et aux basses fréquences, une boucle de diffusion liée à la réaction de réduction de l'oxygène dissous (Teghidet H, 2012). On constate que l'impédance globale du système est importante, de l'ordre de  $10^5$  Ohms. Cela est imputable à la couche de dépôt épaisse qui empêche les molécules de dioxygène d'atteindre la surface réactionnelle.

Le diagramme de Bode (figure III.1.11B' : carré 'a') présente deux constantes de temps correspondant à deux phénomènes de contributions du temps. À hautes fréquences, le phénomène est attribué aux propriétés du dépôt, tandis que pour le dépôt formé par immersion, le diagramme contient trois constantes de temps (figure III.1.11B' : cercle 'b'). Une différence est relevée au niveau des moyennes fréquences où apparait la résistance de transfert de charge de la surface active du métal pour le cas (b) pendant qu'elle est inexistante sur la courbe(a). Dans ce dernier cas, le dépôt obtenu par voie électrochimique adhère à la surface du substrat par des forces superficielles sans dissolution du métal.

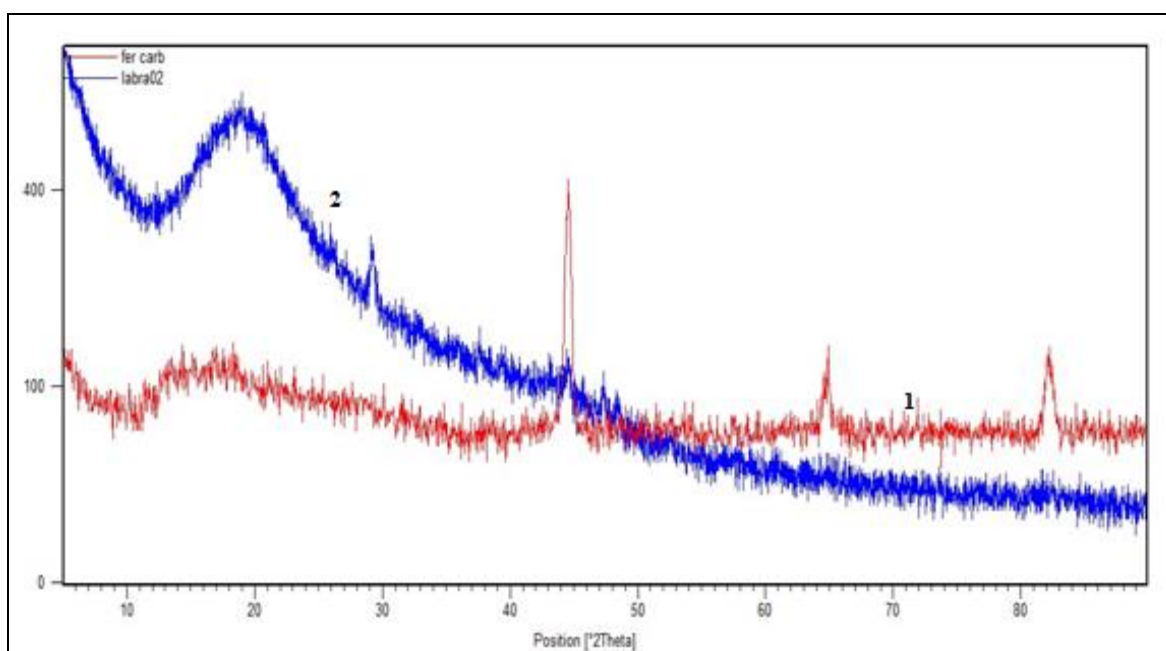


**Figure III.1.11** Spectres d'impédance obtenus (a) par voie électrochimique à -1 V/ECS et (b) par immersion durant 48 h

### III.1.5 Caractérisation de surfaces

#### III.1.5.1 Analyse par DRX

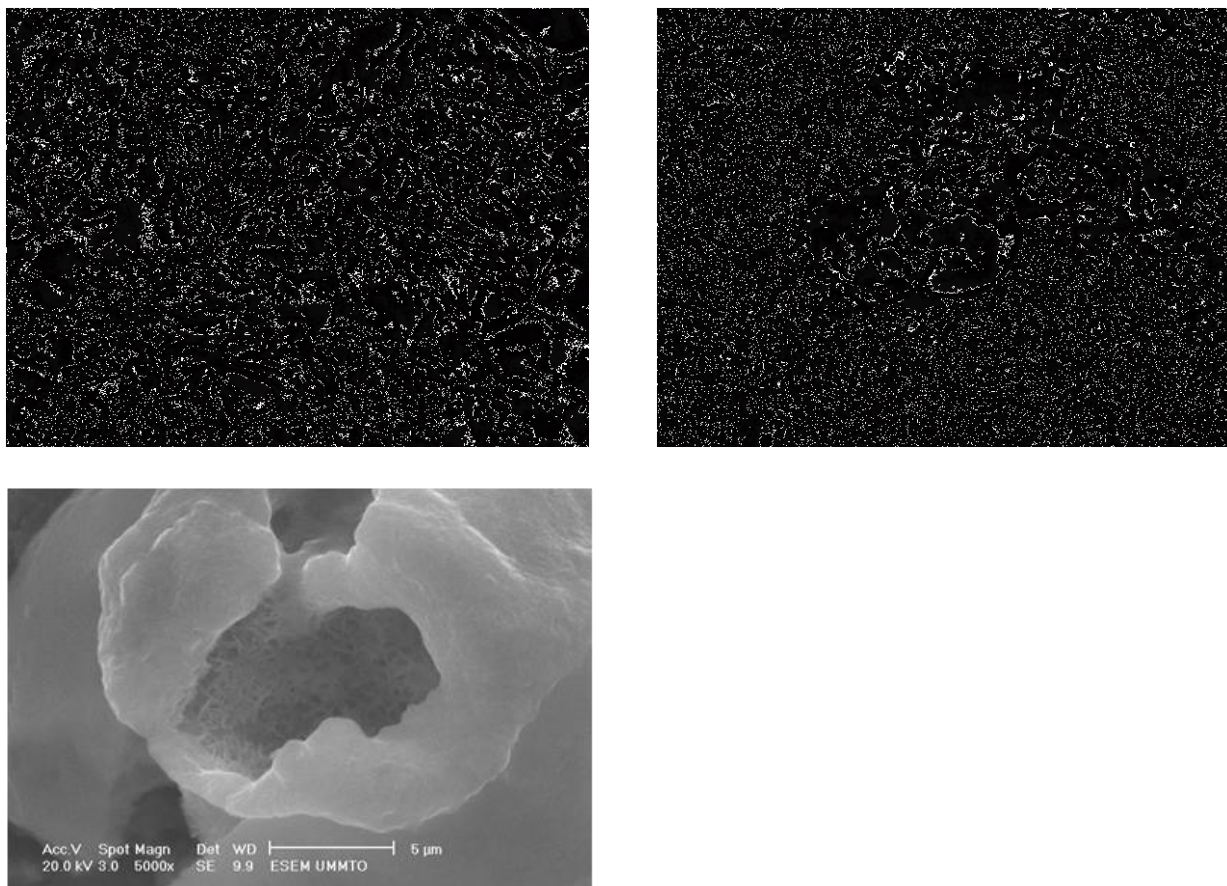
Le diffractogramme de la figure III.1.12 (bleu) caractérise le dépôt obtenu sur la surface de l'électrode durant 48 heures d'immersion. Les deux pics intenses situés à  $2\theta = 43^\circ$  et  $29^\circ$  sont ceux du composé de sulfate de baryum  $\text{BaSO}_4$ . Le spectre DRX du substrat seul (Figure III.1.12 (rouge)) présente des pics qui correspondent à des composés de l'acier API 5L X70.



**Figure III.1.12** *Diffractogrammes obtenus sur : substrat en acier au carbone (Rouge 1 ) et substrat avec dépôt de sulfate baryum (Bleu 2) .*

#### III.1.5.2 Examen au MEB

L'analyse au microscope électronique à balayage MEB a permis de visualiser les dépôts qui recouvrent totalement la surface de l'électrode de travail. Les photos MEB de la figure III.1.13 concernent le dépôt formé après 48 heures d'immersion. Le recouvrement de la surface métallique par le sulfate de baryum est bien visible dans la figure III.1.13. Le grossissement des images MEB a mis en évidence l'existence de la couche de dépôt en agrégation qui est un assemblage rigide de particules cristallines individuelles. Les liaisons entre les particules sont alors des ponts cristallins en l'absence de sursaturation.



**Figure III.1.13** *Micrographies MEB obtenues sur la surface de l'acier API 5L- X70 recouverte de dépôt de sulfate de baryum après immersion dans une solution de mélange (50/5) pendant 48 h.*

### III.1.6 Conclusion

Les solutions d'immersion ont été reconstituées à partir des données spécifiques des eaux utilisées dans la région de 'Tin Fouyé Tabenkort' TFT, (eau d'injection 'LIAS' et eau de formation 'ORDOVICIEN').

Le taux critique conduisant au maximum de dépôt formé à partir des mélanges des eaux incompatibles, déterminé par la méthode de gravimétrie est de 50/50. Selon les données théoriques ce rapport de mélange correspond exactement à celui qui possède un taux de sursaturation maximum

La déposition de tartre sur l'acier API 5L-X70 a été étudié en utilisant des techniques électrochimiques et caractérisée par les analyses de surface. Les résultats de la spectroscopie

d'impédance électrochimique suivie de ceux de la chronoampérométrie ont permis de déterminer le rapport de mélange qui conduit au maximum de dépôt recouvrant la surface de l'électrode soit 50ml d'eau d'injection et 5ml d'eau de gisement.

Le spectre d'impédance enregistré sur l'électrode plongée dans une solution saturée de 50 ml d'eau de gisement et 50 ml d'injection, présente une seule boucle capacitive de résistance inférieure à celle du métal brut cela indique l'absence du dépôt à la surface car celui-ci précipite en solution. Lorsque la proportion en eau d'injection est en excès (50ml) et celle de l'eau de gisement est faible (5ml) dans le mélange d'immersion, un dépôt à la surface du métal est observé et caractérisé par des mesures électrochimiques et des analyses de surface.

Les spectres EIS enregistrés sur les électrodes immergées dans la solution de ce mélange, à des temps d'immersion différents, conduisent à l'apparition de trois boucles capacitives bien distinctes qui évoluent au cours du temps. Ces boucles correspondent à la résistance de dépôt (film), résistance de transfert de charges de l'interface et résistance de transport des espèces électro actives pour les grandes, moyennes et faibles fréquences respectivement. La quantité de dépôt à la surface des électrodes évolue avec le temps d'immersion cela est détecté grâce à l'augmentation des résistances des spectres EIS. Les courbes de polarisations réalisées, montrent une diminution de la densité de courant, par rapport à la courbe tracée avec l'électrode nue. Les potentiels de corrosion diminuent aussi avec l'augmentation du temps d'immersion. Ces résultats confirment, une fois de plus, que le dépôt formé avec le temps confère une grande stabilité à l'électrode en lui apportant une protection et un potentiel d'équilibre thermodynamique. L'analyse de caractérisation de surface par diffraction aux rayons X (DRX) suggère la formation d'un composé constitué principalement de sulfate de baryum qui couvre la surface du métal et qui assure sa protection à mesure que le temps d'immersion augmente. L'image prise par microscope électronique à balayage MEB conforte cette hypothèse. Les résultats obtenus dans cette section seront utilisés comme référence pour évaluer les propriétés inhibitrices des inhibiteurs de dépôts

---

## **Partie 2**

# **Inhibition du Dépôt de Sulfate de Baryum**

---

### III.2.1 Étude de l'inhibition

Pour inhiber la formation de dépôt, les inhibiteurs opèrent selon deux mécanismes différents; l'inhibition de la nucléation et le retardement de la croissance cristalline.

Les inhibiteurs anti-dépôts sont testés sur le mélange à (50:50) correspondant au taux critique (maximum de dépôt), dans les conditions de surface de pression atmosphérique (1atm) et à température ambiante ( $T=25^{\circ}\text{C}$ ).

La série d'inhibiteurs de dépôt étudiée est testée dans ce chapitre par la gravimétrie et la turbidimétrie (voir annexe C).

#### III.2.1.1 Mesures gravimétrique et turbidimétrique

##### III.2.1.1.1 Détermination de l'efficacité des anti-dépôts

Les résultats de l'étude gravimétrique et de la turbidimétrie sont rassemblés dans des tableaux et représentés par des graphes qui se trouvent dans l'annexe B.

Les mélanges des eaux réelles conduisent à l'augmentation des valeurs de turbidité en fonction de la concentration de l'inhibiteur A. Les eaux naturelles contiennent des sels minéraux et des matières organiques naturelles qui entrent en interaction avec les molécules de A ce qui favorise l'augmentation des valeurs des turbidités. Par ailleurs, la présence de A dans les mélanges d'eaux reconstituées fait diminuer les valeurs des turbidités avec l'augmentation de A. L'action inhibitrice de ce dernier est perceptible et on arrive à déterminer une efficacité de 77,66 % pour 100 ppm du produit.

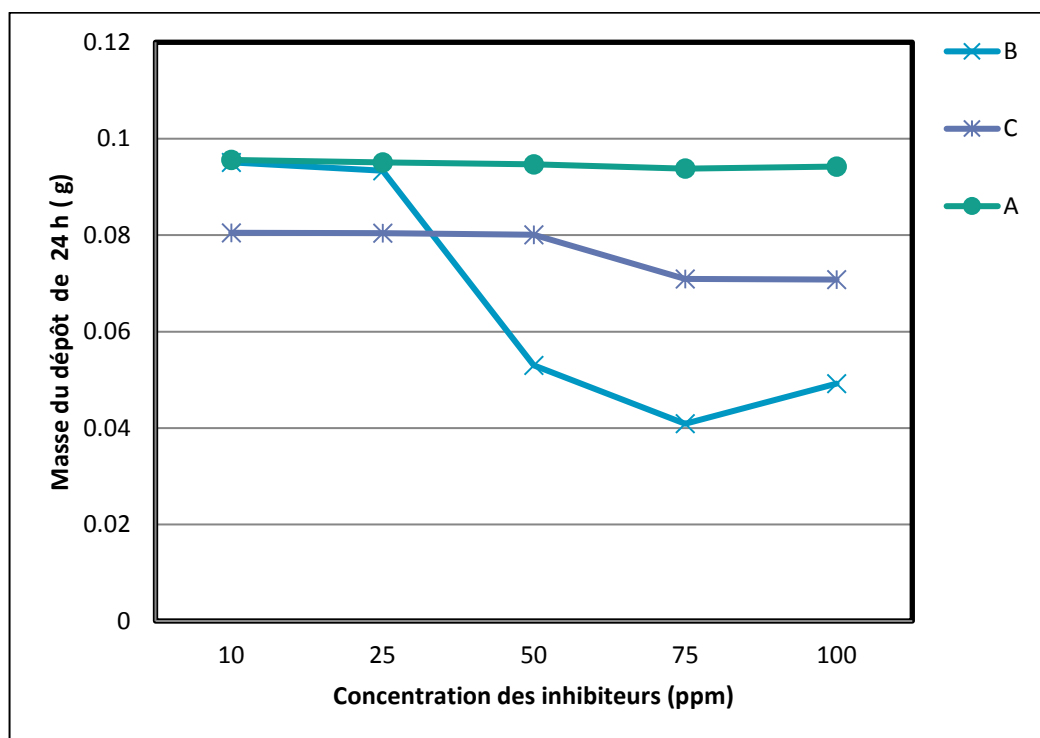
On utilisera dans ce qui suit, les eaux reconstituées pour suivre les effets des inhibiteurs de dépôt.

La présence de l'inhibiteur B dans la solution de mélange à 50/50, diminue la quantité de dépôt de sulfate de baryum marquée par une diminution significative des valeurs des turbidités enregistrées. Ce qui donne une efficacité de 94,73%. Ce poly-électrolyte agit sur les ions en solution et empêche leur précipitation.

L'augmentation de la concentration en inhibiteur C, provoque une faible diminution de la turbidité, ce qui signifie qu'il inhibe partiellement la formation de particules de dépôt en solution.

On peut conclure à l'issue de cette étude, que l'évaluation des efficacités des inhibiteurs par une méthode telle la turbidité est une approche qualitative insuffisante et doit être complétée par des mesures gravimétriques.

Les masses des dépôts déterminées par gravimétrie en présence de A sont presque constantes (figure III.2.1) avec l'augmentation de la concentration. L'inhibiteur B présente une nette diminution d'au moins 60% pour 25 ppm tandis que le composé C conduit à la diminution d'environ 12%. On peut en conclure que l'inhibiteur B est le plus efficace de la série puis vient le composé C et A en dernier lieu.



**Figure III.2.1** Tracé des masses de dépôt en fonction des concentrations en inhibiteurs de dépôts A, B et C

En conséquence, l'étude gravimétrique des dépôts formés en présence des inhibiteurs A, B et C, permet de déterminer d'une manière quantitative le taux de dépôt inhibé en fonction de la concentration des inhibiteurs.



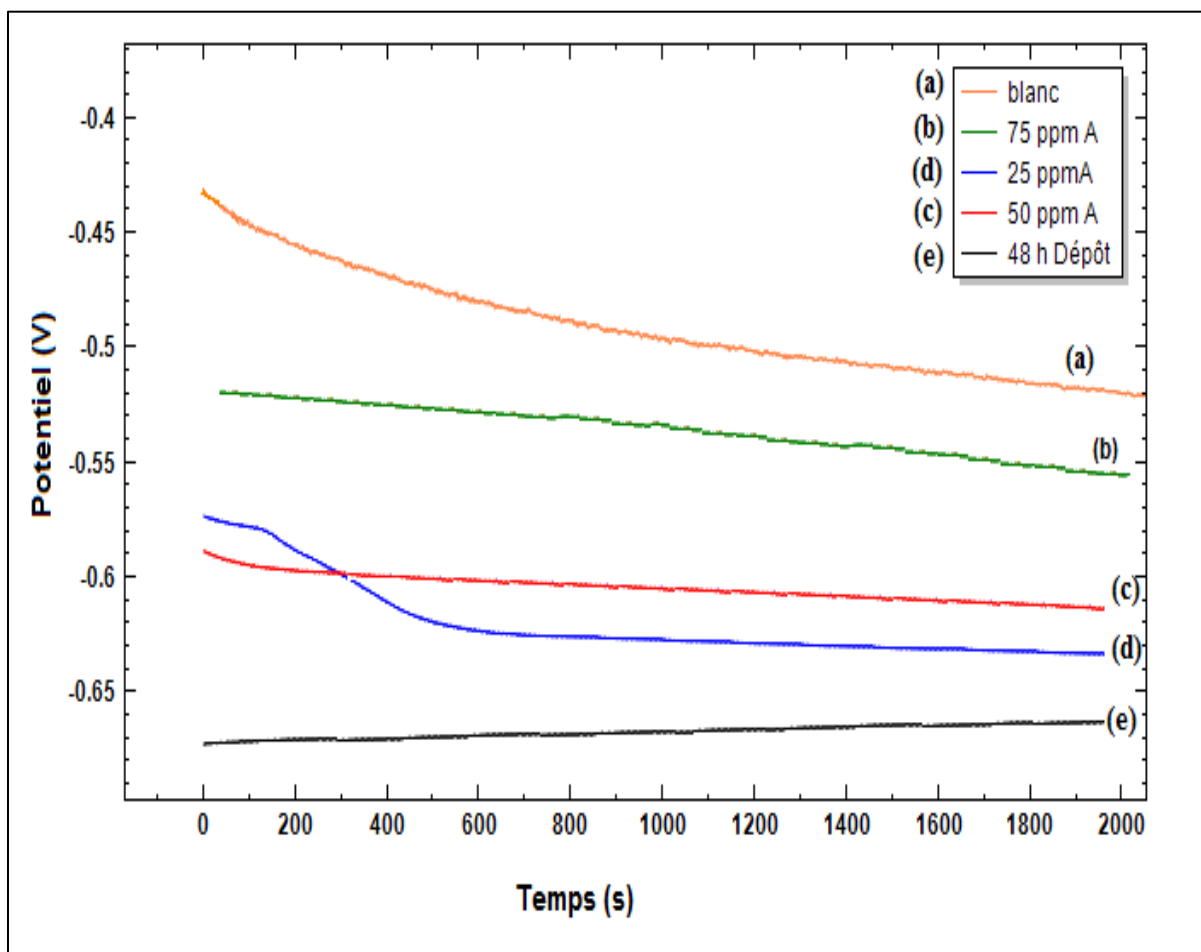
### III.2.2 Études électrochimiques

La spectroscopie d'impédance électrochimique et la chrono-ampérométrie sont utilisées, dans le cadre de ce travail, afin d'étudier de façon détaillée les propriétés inhibitrices de trois inhibiteurs de dépôts commerciaux notés A, B et C. Des relevés des potentiels abandon ( $E_0$ ) au cours d'un temps donné et des tracés de courbes courant-tension (courbes de polarisation) ont été, par ailleurs, réalisées pour l'inhibiteur A. Les mesures ont été réalisées dans des conditions opératoires similaires aux précédentes.

#### III.2.2.1 Inhibiteur A

##### III.2.2.1.1 Suivi du potentiel abandon

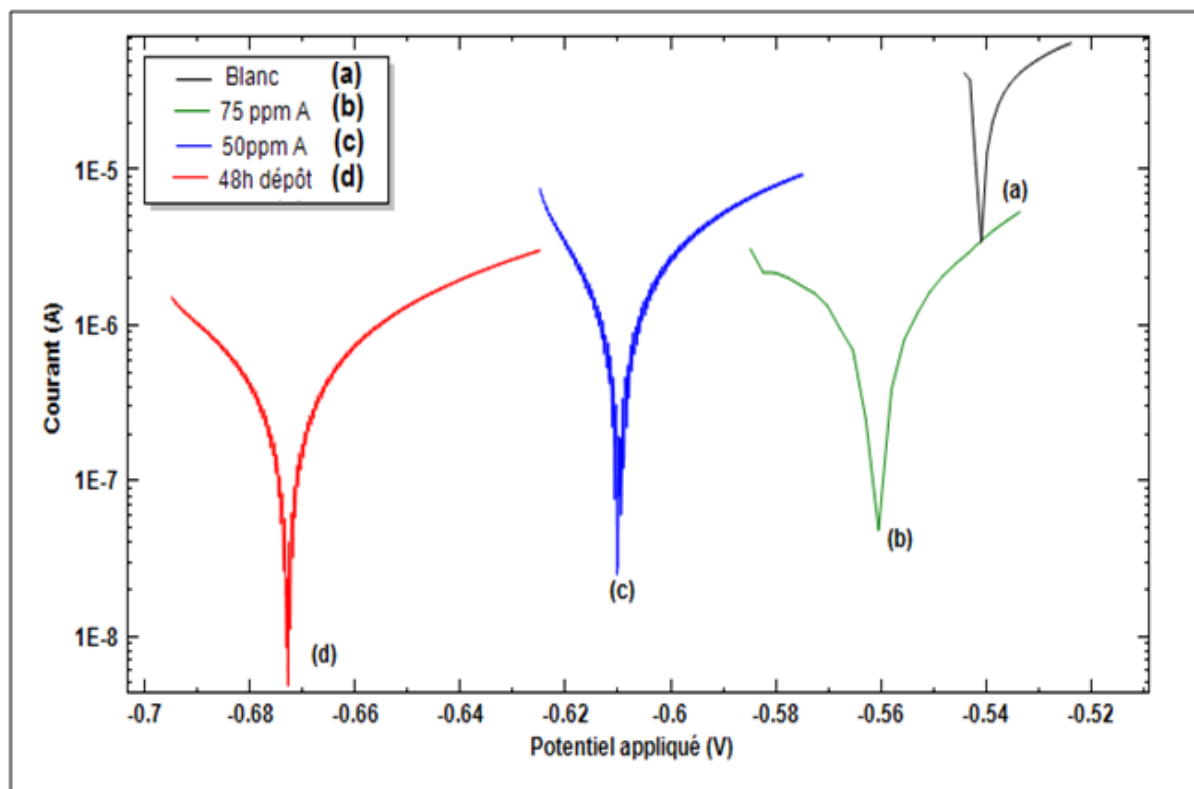
La figure III.2.2 représente l'évolution du potentiel abandon ( $E_0$ ) mesuré après 48 heures d'immersion en présence de l'inhibiteur A. Les courbes obtenues pour différentes concentrations d'inhibiteur A ont été comparées aux courbes obtenues pour l'électrode sans dépôt et métal avec dépôt (figure III.2.2a et e respectivement). On observe une augmentation de  $E_0$  d'autant plus marquée que la concentration en inhibiteur est importante. L'essai mené à 75 ppm présente une courbe qui se stabilise à la valeur de potentiel  $E_0$  égale à -0,56 V/ESC proche de celle du métal à blanc (-0,52 V/ECS) et supérieure au potentiel de l'électrode avec dépôt (-0,66 V/ECS). Cela signifie que le composé A provoque la modification du potentiel de l'électrode en empêchant la formation de dépôt à la surface de l'électrode.



*Figure III.2.2* Suivi du potentiel d'abandon de l'acier après 48h d'immersion dans le mélange en présence d'inhibiteur A.

### III.2.2.1.2 Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation, obtenues pour les électrodes plongées pendant 48 heures dans le mélange d'eaux incompatibles aux différentes concentrations de A, sont représentées sur la figure III.2.3. Elles sont comparées, à celles obtenues sur des électrodes sans et avec dépôt (figure III.2.3a et d respectivement) afin de mieux comprendre les effets de l'inhibiteur A, sur les courbes de polarisation. Les conditions opératoires sont les mêmes que celles adoptées dans l'étude en absence d'inhibiteur.



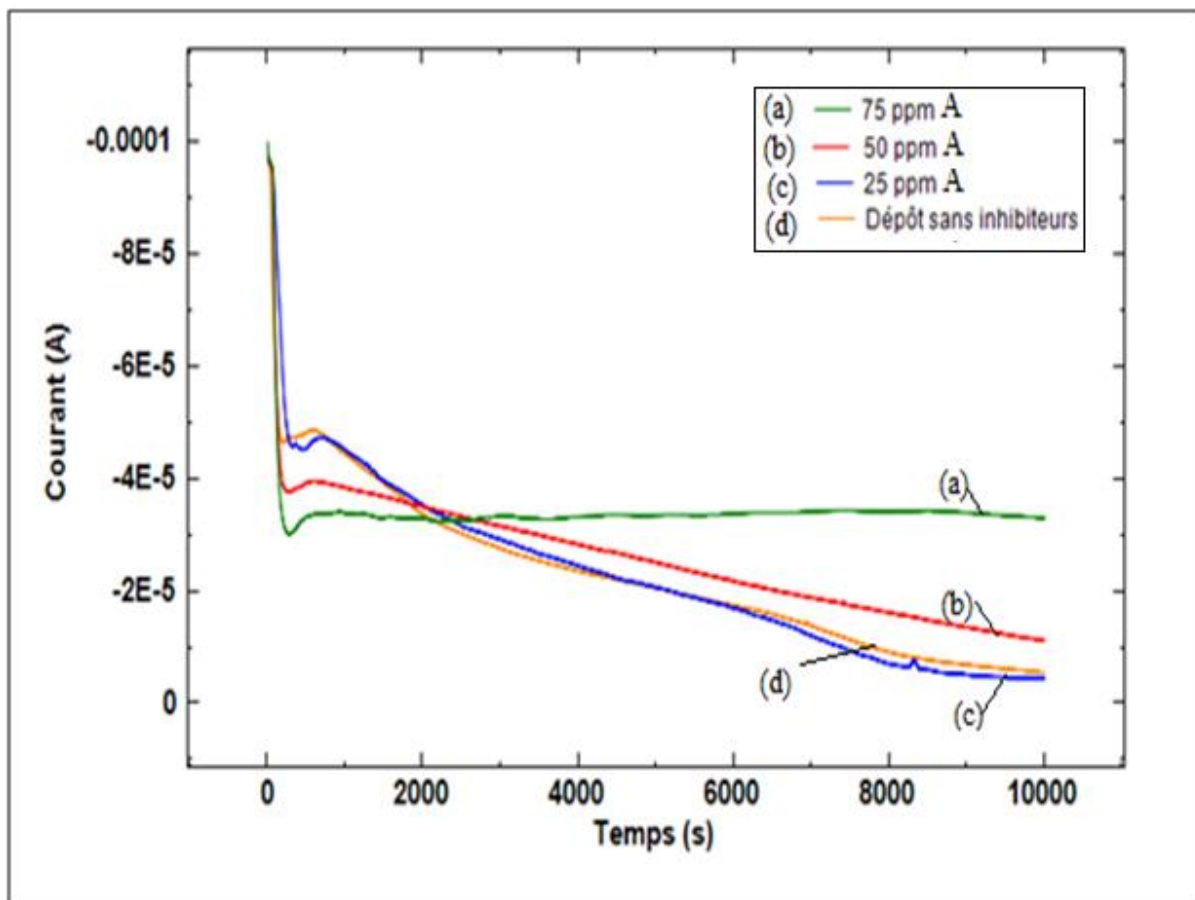
**Figure III.2.3** Courbes de polarisations obtenues, en présence de l'inhibiteur de dépôt A à différentes concentrations, pour le métal à blanc et avec dépôt.

On constate un déplacement des densités de courant ainsi que des potentiels des électrodes après ajout de l'inhibiteur A. À 75 ppm le potentiel se déplace vers les potentiels moins négatifs (-0.56 V/ECS) figure III.2.3b), et le courant qui augmente légèrement signifie l'absence de dépôt avec probablement l'adsorption d'une fine couche d'inhibiteur à la surface de l'électrode. En comparaison avec l'électrode recouverte de dépôt (figure III.2.3d), le potentiel de l'électrode est plus bas (-0.67 V/ECS) et le courant est plus faible. Ces résultats confirment ceux de l'analyse précédente.

### III.2.2.1.3 La chrono-ampérométrie

L'inhibiteur A a été ajouté dans le mélange, à différentes concentrations 10, 25, 50 et 75 ppm. Les essais ont été réalisés sous polarisation cathodique, au potentiel de -1 V/ECS, pour lequel le dégagement d'hydrogène n'influe pas sur la cinétique de formation des dépôts.

La figure III.2.4 représente les courbes chrono-ampérométriques obtenues en présence de l'inhibiteur A.



**Figure III.2.4** Courbes chronoampérométriques obtenues en présence de A dans l'électrolyte à diverses concentrations.

Une évolution décroissante de l'intensité du courant en fonction du temps est observée. En comparant les différentes courbes, on notera que celle enregistrée en présence de 25 ppm de A est superposable à la courbe obtenue en présence dépôt (figure III.2.4 c et d respectivement).

A 75 ppm, la courbe change d'allure avec une remontée de courant qui reste stable dès les premiers instants jusqu'à la fin de l'expérience. La courbe est un palier qui tend vers la même valeur et demeure constante à  $-35 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . La stabilité du courant traduit la formation d'une fine couche protectrice de l'inhibiteur à la surface (figure III.2.4 a).

#### III.2.2.1.4 Les spectres d'impédance

Les spectres d'impédance électrochimique obtenus aux potentiels d'abandon, après 48h d'immersion à différentes concentrations en inhibiteur A, sont présentés sur la figure III.2.5. Pour comparaison, le spectre d'impédance de l'électrode recouverte de dépôt après 48h d'immersion est également donné sur cette figure.

Les paramètres caractéristiques relevés des diagrammes d'impédance (figure III.2.5) sont donnés dans le tableau III.2.1.

On observe une diminution de la taille des courbes avec l'augmentation de la concentration de A, dans tout le domaine des fréquences. Cela s'explique par la diminution progressive de la quantité de dépôt protecteur. Les résistances d'électrolyte qui augmentent avec la concentration de l'inhibiteur signifient que le dépôt disparaît en faveur de l'adsorption de molécules d'inhibiteur à la surface du métal.

On constate à 75 ppm en inhibiteur A, une diminution de résistance de la courbe (tableau III.2.1). Cela signifie que le composé A empêche la déposition des particules de sulfates de baryum à la surface du substrat soit en bloquant la germination ou la croissance cristalline des germes déjà formés ou bien en maintenant les ions séparés en suspension dans la solution (solubilisation).

De façon générale, les mécanismes d'action de l'inhibition sont :

- Inhibition de la nucléation: déstabilisation thermodynamique des nucléi par adsorption de molécules d'inhibiteurs sur leurs sites de croissance.
- Ralentissement/Blocage de la croissance des cristaux par adsorption des molécules d'inhibiteurs sur les sites de croissance des dépôts en cours de formation.

Après l'inhibition de  $\text{BaSO}_4$ , l'inhibiteur en excès pourrait interagir avec le métal chargé. Cet effet est pressenti par un élargissement de la courbe aux moyennes fréquences avec l'apparition d'une deuxième constante de temps à faibles fréquences sur le diagramme des phases  $\theta$  de Bode figure III.2.5d, indiquant une fine couche de film homogène à la surface de l'électrode. La valeur de la capacité qui diminue signifie que l'inhibiteur A couvre la surface et forme un film protecteur. Ces résultats sont en accord avec les mesures stationnaires.

#### III.2.2.1.5 Effet du temps d'immersion

Le temps d'immersion influe sensiblement sur l'action de l'inhibiteur A. En effet, un changement dans les spectres d'impédance a été constaté lorsqu'on augmente le temps d'immersion. Le maintien de la concentration constante à 75 ppm pendant des temps

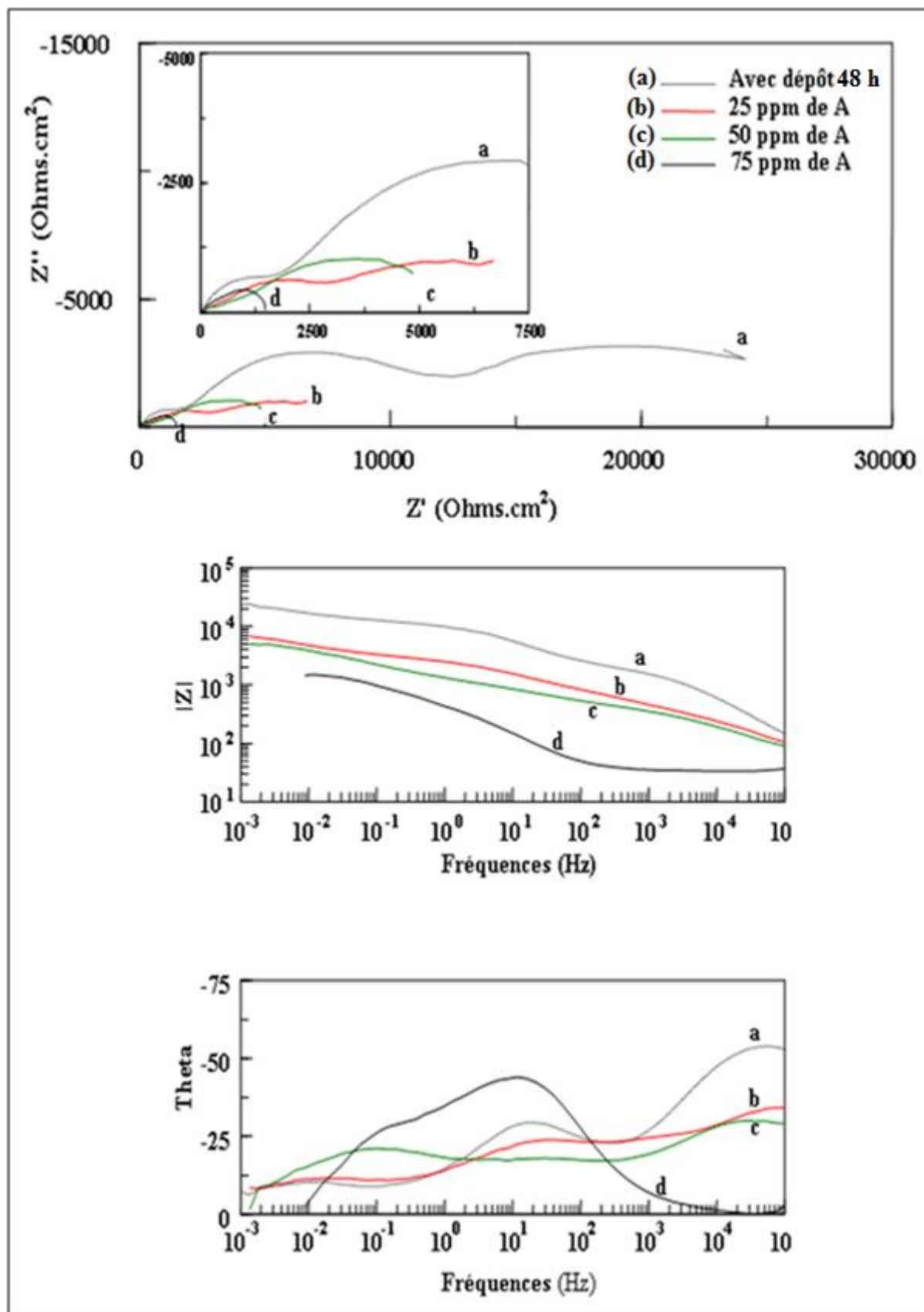
d'immersion de 48 h, 60 h et 72 h donne les spectres d'impédance représentés sur la figure III.2.5'. L'augmentation des résistances dénote le pouvoir d'interaction entre les molécules d'inhibiteur et le substrat de la même manière que son action envers les particules de sulfate de baryum. Une interaction électrostatique entre les ions ou les dipôles des molécules organiques et les ions en solution ou la surface du métal électriquement chargée est à l'origine de ce phénomène d'adsorption physique. Une caractéristique importante de cette adsorption est sa « quasi-réversibilité ». Elle dépend de la charge de la surface et de celle de l'inhibiteur.

#### III.2.2.1.6 Effet du temps d'immersion important

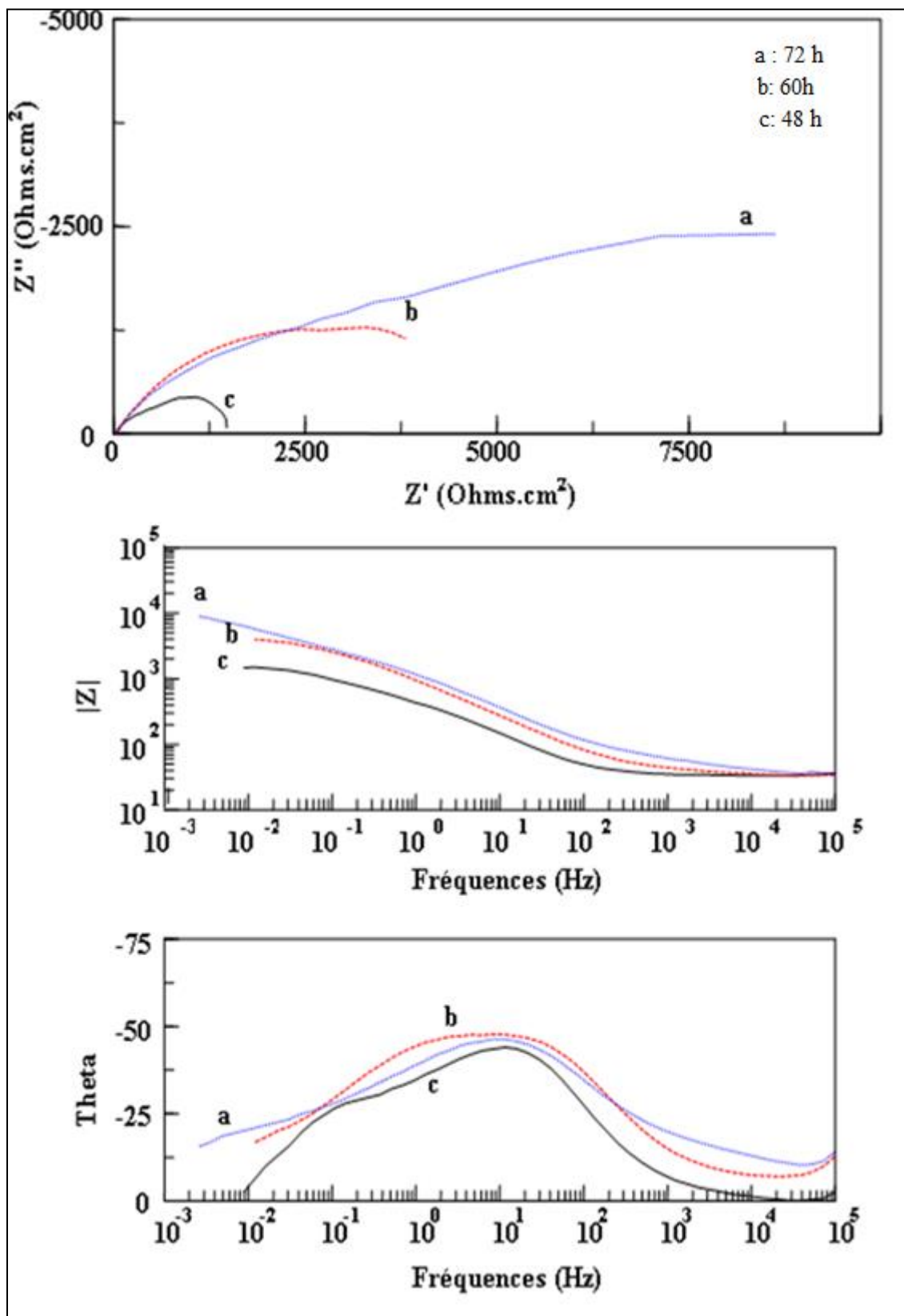
Nous avons suivi l'effet de l'inhibiteur de dépôt A sur la formation de dépôt pendant des temps d'immersion de 3 jours à des concentrations élevées de 100 et 200 ppm (figure III.2.6).

Les spectres d'impédance enregistrés au potentiel d'abandon des électrodes présentent une seule boucle relativement grande. Les tailles des boucles résistives, sur le diagramme de Nyquist, augmentent avec la concentration croissante en inhibiteur. Ce type de diagramme est généralement interprété comme un mécanisme de transfert de charge sur une surface recouverte de film inhibiteur protecteur. L'amélioration de la résistance du film se caractérise, sur les diagrammes d'impédance de Bode, par une augmentation de la taille des deux constantes de temps avec l'augmentation de la concentration. La première, à hautes fréquences, peut être attribuée à la contribution d'un film de l'inhibiteur ( $R_f$ ), et celle à basses fréquences, au transfert de charge à l'interface ( $R_{tc}$ ) ou résistance de polarisation. Ce comportement indique la présence de deux contributions de temps différentes liées à la formation d'un film tridimensionnel.

On conclue, par conséquent, que l'augmentation de temps d'immersion (> 48 h) et de la concentration (>75 ppm) de l'inhibiteur induit le changement de son comportement et devient filmant.



**Figure III.2.5** Diagrammes d'impédance pour les électrodes immergées dans les solutions de mélange pendant 48 h d'immersion en présence et en absence d'inhibiteur A.



**Figure III.2.5'** Diagrammes d'impédance en présence de A à 75 ppm d'inhibiteur pour différents temps d'immersion.



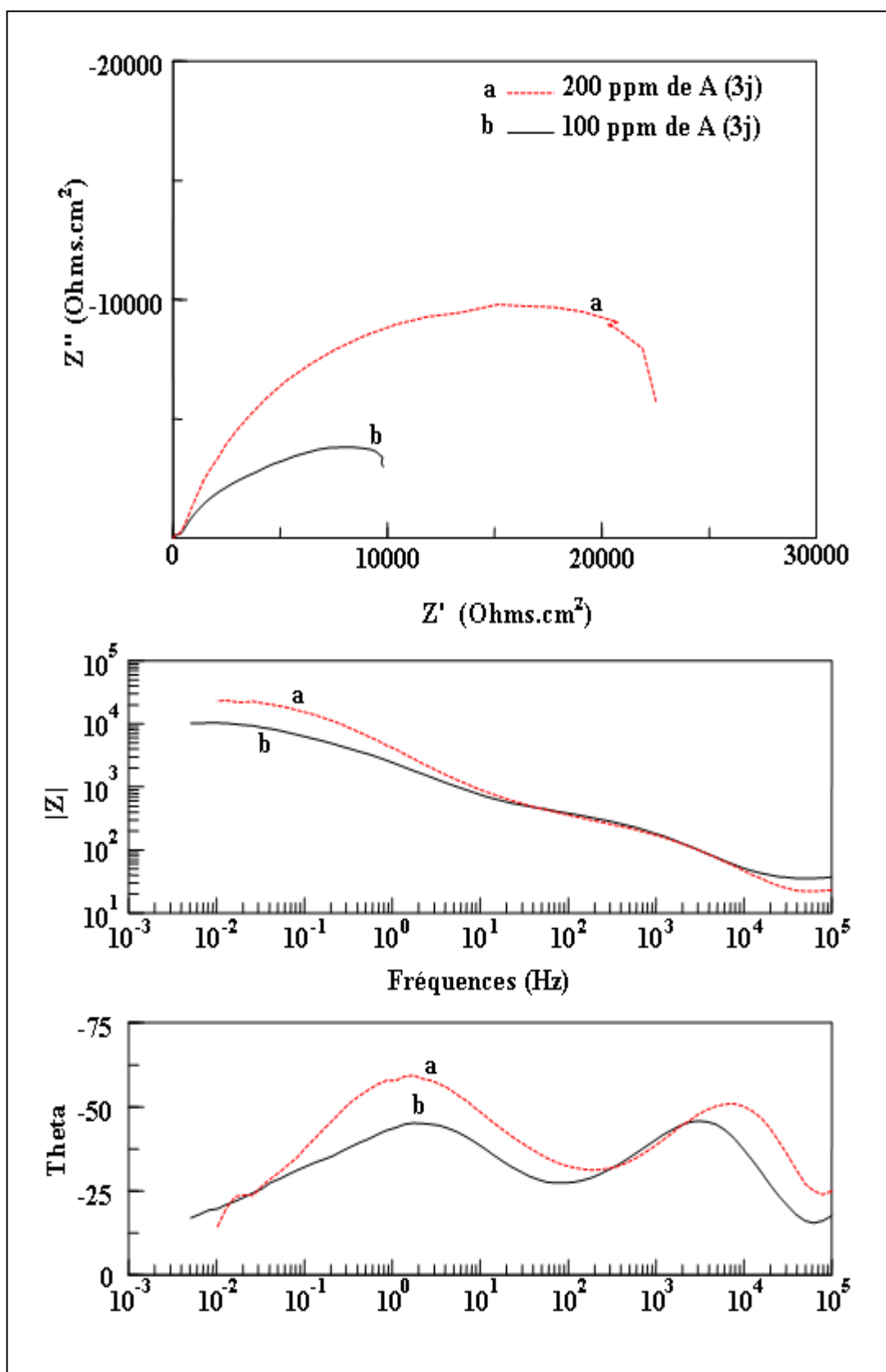


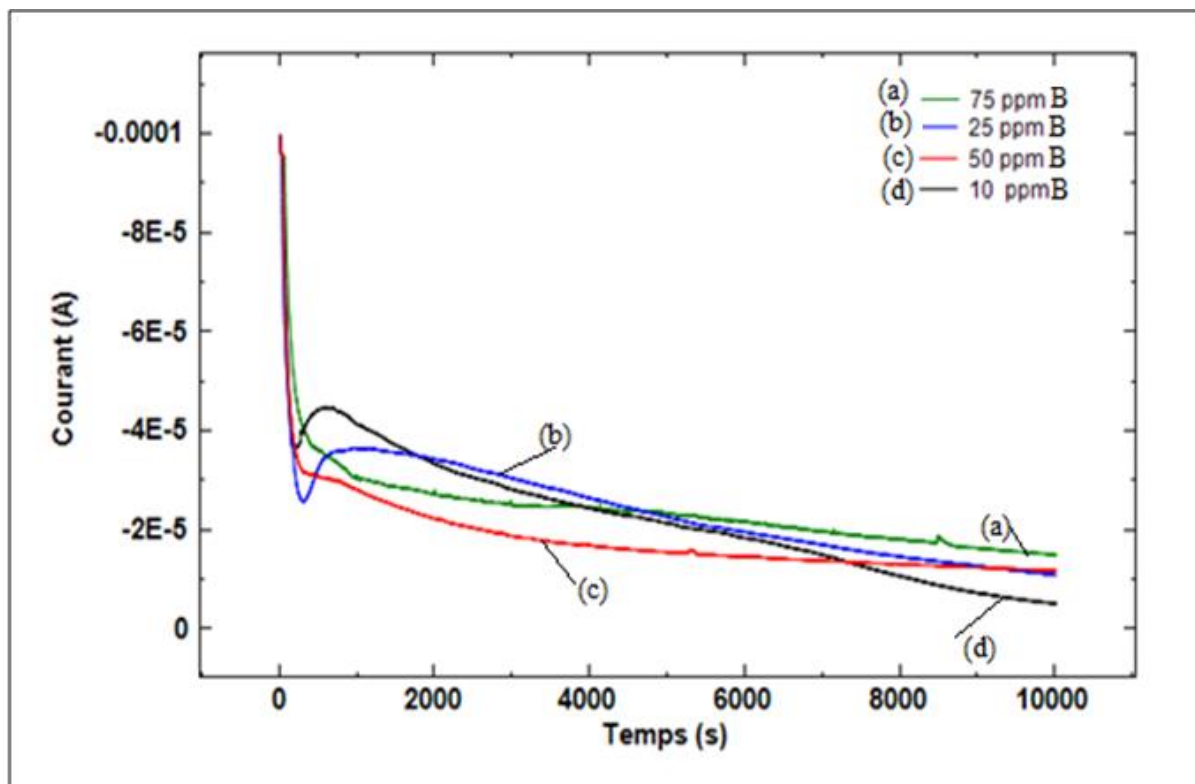
Figure III.2.6 Diagrammes d'impédance des électrodes immergées dans les solutions de mélange en présence de A pendant 3 jours à 75 ppm

**Tableau III.2.1** Paramètres caractéristiques des mesures de l'impédance en présence de A

Inhibiteur	$R_e$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_d$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$n$	$C_d$ ( $\text{mF}/\text{cm}^2$ )	$R_{tc}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$n$	$C_{dl}$ ( $\text{mF}/\text{cm}^2$ )	$R_{polar}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$n$	$C$ ( $\text{mF}/\text{cm}^2$ )	
A	10 ppm	12,5	1390	0,70	0,0006	5000	0,609	0,025	10000	0,60	0,80
	25 ppm	13	500	0,49	0,013	2300	0,55	0,05	5250	0,46	1,00
	50 ppm	28	410	0,50	0,016	600	0,60	0,15	4950	0,52	1,00
	75 ppm	31,33				625,6	0,72	0,00036	860	0,9226	0,00255

**III.2.2.2 Inhibiteur B****III.2.2.2.1 Chrono-ampérométrie**

Les mêmes essais que ceux décrits auparavant dans la solution de mélange, ont été réalisés, en injectant cette fois-ci différentes quantités en inhibiteur B.



**Figure III.2.7** Courbes chrono-ampérométriques enregistrées en présence de l'inhibiteur B à différentes concentrations au potentiel imposé de  $-1$  V/ECS

L'analyse des graphes ampérométriques (figure III.2.7) montre que le courant circulant à travers l'électrode diminue de manière progressive dès les premiers instants d'immersion puis tend par la suite à se stabiliser. Les valeurs des densités de courant en présence de l'inhibiteur B sont légèrement plus élevées comparées à celle relative à l'électrode avec dépôt qui est superposée à la courbe d figure III.2.7 .

Ce comportement traduit un effet d'inhibition apporté par le composé B qui permet de stopper la croissance des cristaux et de retarder la germination, dans un premier temps, et de former un film protecteur isolant à la surface de l'électrode, ensuite. En d'autres termes, le composé B s'adsorbe sur les sites actifs du dépôt solide bloquant ainsi la formation de précipité, tout en favorisant la formation d'un film visible à la surface du métal à une concentration bien déterminée.

---

**III.2.2.2.2 Spectres d'impédance**

Les spectres de la figure III.2.8 montrent une diminution de la taille des courbes avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur de dépôt B. Les résultats des spectres sont donnés dans le tableau III.2.2.

Les spectres d'impédances sont formés de boucles capacitives discernables dans le diagramme de Nyquist mais elles sont clairement visibles sur la représentation de Bode.

La diminution significative de la taille des boucles d'impédance après l'ajout de l'inhibiteur B démontre que ce dernier agit efficacement sur les molécules de dépôts de sulfate de baryum. Exemple, la valeur de la résistance trouvée à seulement 10 ppm de B est 4 fois inférieure à la résistance en présence de dépôt. Ces résultats nous permettent de déduire qu'à faibles concentrations, l'inhibiteur B s'adsorbe sur les sites actifs des particules de dépôt, empêchant ainsi les particules de solides de se déposer à la surface tout en les maintenant en suspension dans la solution.

La taille de la boucle capacitive enregistrée à la concentration critique 75 ppm, remonte pour donner une résistance plus grande (6800 Ohms.cm<sup>2</sup>) ceci s'explique par la formation d'une couche de film inhibiteur résistant et isolant à la surface du métal chargé. Sur le diagramme de Bode (figure III.2.8), un élargissement de phase, synonyme de présence d'une couche homogène bidimensionnelle à la surface, est constaté. De la même manière, le mécanisme d'action de l'inhibiteur sur le dépôt de sulfate de baryum est présenté comme suit: dispersion des cristaux déjà formés c'est à dire maintien en suspension des agrégats formés par une stabilisation électrostatique ou stérique due à l'adsorption de macromolécules, type polyélectrolytes, sur leur surface.

L'inhibiteur B est un polyélectrolyte, et les polyélectrolytes, ou polyions, sont des polymères qui, lorsqu'ils sont dissous dans un solvant fortement polaire, développent des charges. Ces charges viennent des groupements ionisables positionnés sur la chaîne. Lorsqu'elles sont dissoutes dans l'eau pure, ces chaînes de polyélectrolytes se trouvent entourées par le nuage de contre-ions (Rondon V.C 2010).

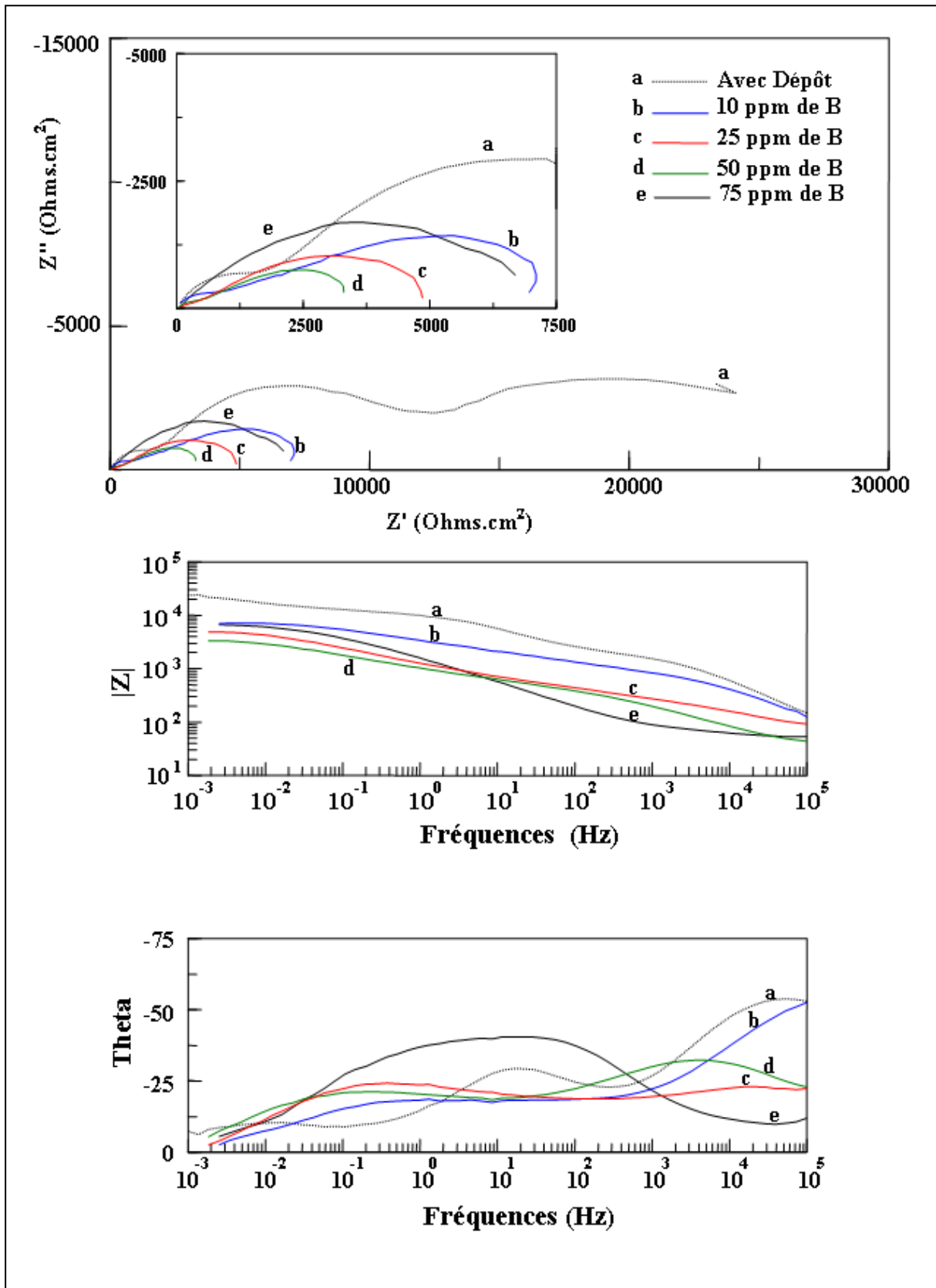
---

**III.2.2.2.3 Effet des temps d'immersion importants**

Sur la figure III.2.9 sont présentés les diagrammes d'impédance obtenus pour les concentrations de 100 ppm et 200 ppm à des temps d'immersion de 3 jours et 7 jours.

Pour des temps d'immersion important, la taille des boucles capacitives augmente avec le temps, caractérisant le blocage de la réaction de transfert de charge par la présence d'une couche de film protecteur de l'inhibiteur.

Sur le diagramme de Bode, l'élargissement et séparation des phases avec l'apparition d'une deuxième constante de temps en fonction de la concentration pourrait être associés aux caractéristiques du film tridimensionnel inhomogène. Cette évolution dans les diagrammes d'impédance avec le temps confirme l'hypothèse précédente par le fait que l'inhibiteur s'adsorbe pour former un film tridimensionnel à la surface du métal. La formation du film résulte de l'adsorption de la partie hydrophile de l'inhibiteur sur la surface métallique (Bommersbach 2005).



**Figure III.2.8** Diagrammes d'impédance pour les électrodes immergées dans les solutions de mélange pendant 48 h d'immersion en présence et en absence d'inhibiteur B.

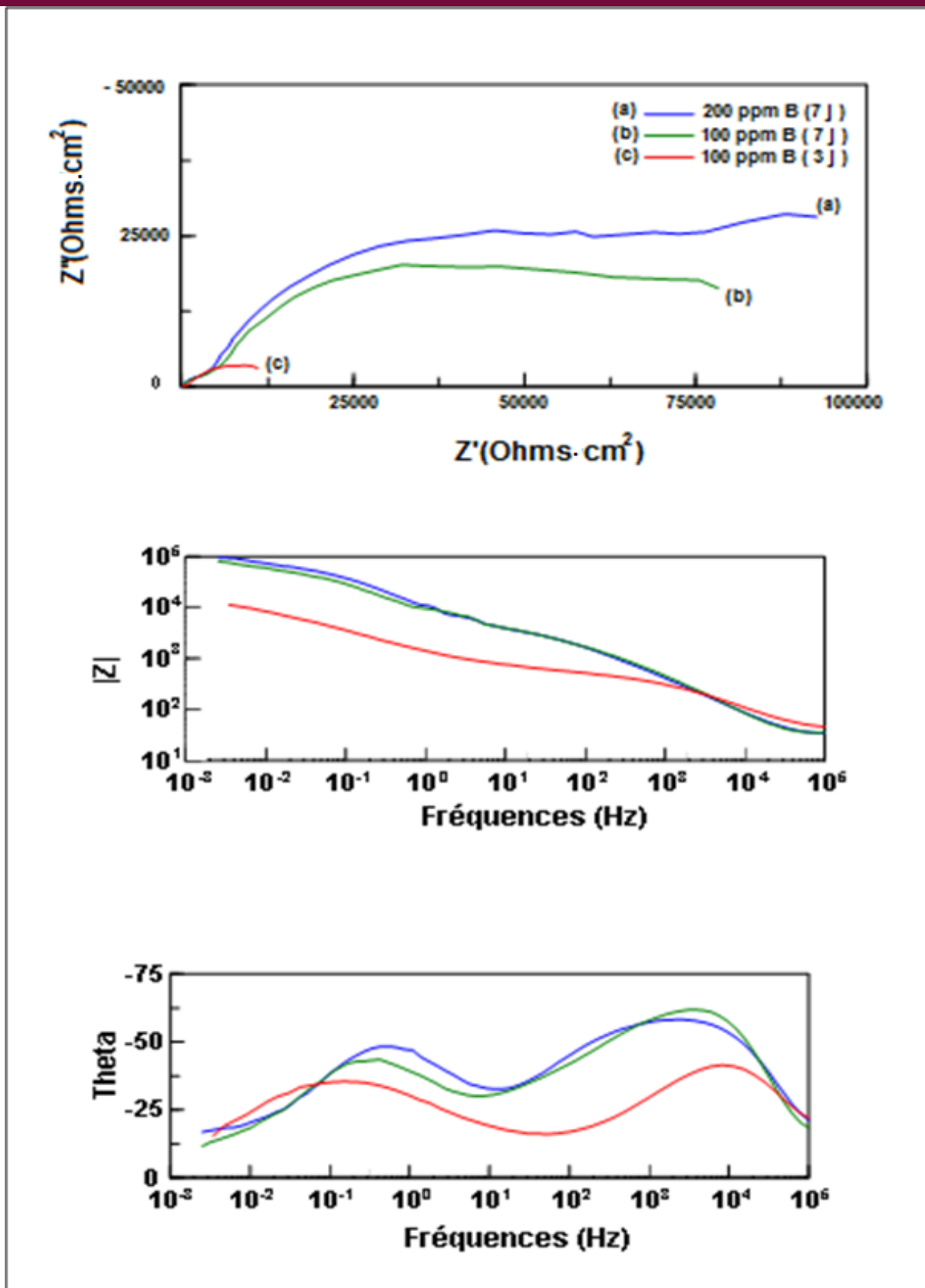


Figure III.2.9

*Spectres d'impédance électrochimique enregistrés en présence de l'inhibiteur de dépôt B à différentes concentrations de 100 et 200 ppm (3 et 7 jours).*

**Tableau III.2.2** Paramètres caractéristiques des mesures de l'impédance

Inhibiteur	$R_e$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$R_d$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$n$	$C_d$ ( $\text{mF}/\text{cm}^2$ )	$R_{tc}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$n$	$C_{dl}$ ( $\text{mF}/\text{cm}^2$ )	$R_p$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$n$	$C$ ( $\text{mF}/\text{cm}^2$ )
<b>10 ppm</b>	20	-	-	-	800	0,67	0,250	8200	0,40	0,15
<b>25 ppm</b>	25	-	-	-	400	0,40	0,750	5400	0,65	0,35
<b>50 ppm</b>	19	-	-	-	500	0,50	0,750	3500	0,50	0,79
<b>75 ppm</b>	54	-	-	-	-	-	-	6800	0,54	0,20

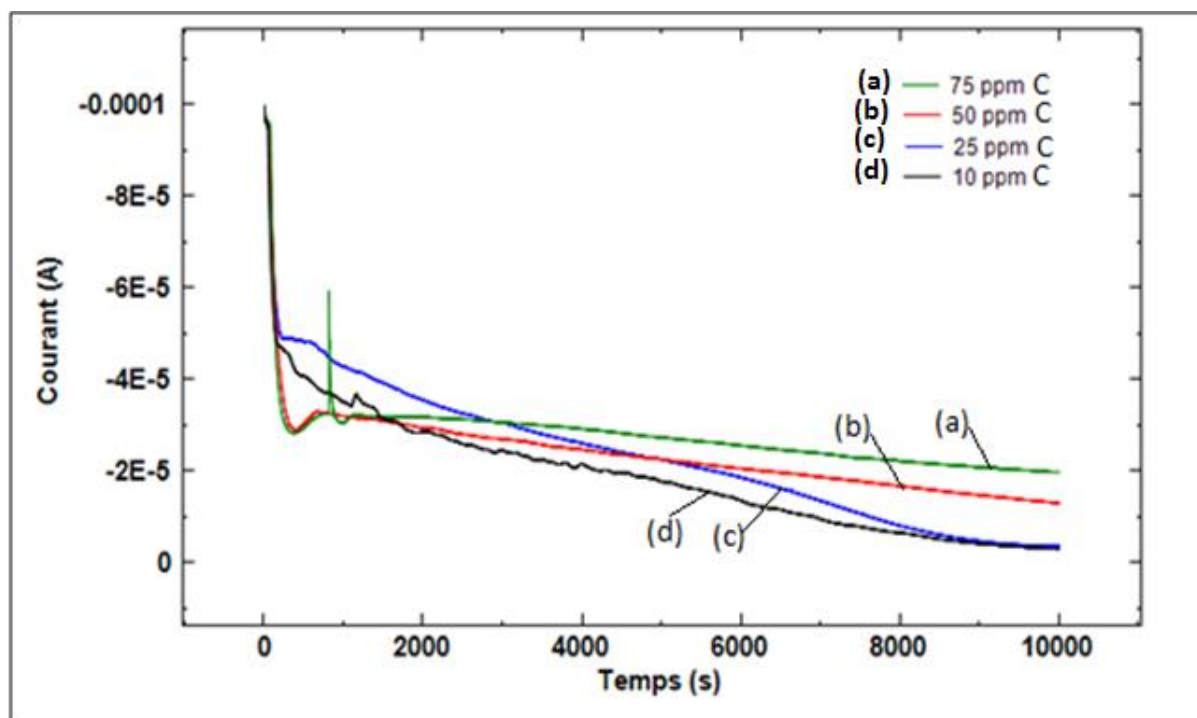


### III.2.2.3 Présence de l'inhibiteur C

#### III.2.2.3.1 Chronoampérométrie

Au cours du traitement avec l'inhibiteur C, des concentrations croissantes de 10, 25, 50, 75 ppm ont été ajoutées au mélange. L'évolution dans le temps des courbes enregistrées dépend particulièrement de la concentration utilisée de l'inhibiteur en question (figure III.2.10).

L'étude a montré, par ailleurs, que le courant diminue jusqu'à atteindre le courant résiduel de  $-2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  pour la concentration de 10 ppm (Figure III.2.10d) similaire à la courbe en présence de dépôt. Cela est dû probablement à la formation de germes de solide, qui ont eu le temps de cristalliser et de s'adsorber à la surface.



**Figure III.2.10** Courbes chrono-ampérométriques enregistrées à différentes concentrations de l'inhibiteur C au potentiel imposé de  $-1 \text{ V/ECS}$

Les courbes obtenues à 50 ppm et à 75 ppm, présentent des densités de courant supérieures et les valeurs des courants résiduels sont  $I_{\text{res}(50\text{ppm})} = -12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  et  $I_{\text{res}(75\text{ppm})} = -20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Cela pourrait s'expliquer par l'effet de l'inhibiteur C qui retarde la cristallisation puis s'adsorbe pour former une couche de film protecteur à la surface.

En effet, on peut attribuer l'augmentation du courant, en présence de l'inhibiteur de dépôt, à la capacité de ce dernier à garder les cristaux en suspension. Autrement dit, l'ajout de l'inhibiteur de dépôt freine la croissance cristalline du dépôt de  $\text{BaSO}_4$ .

### III.2.2.3.2 Les spectres d'impédance

La figure III.2.11 donne les spectres d'impédance enregistrés en présence de différentes concentrations d'inhibiteur C durant 48h d'immersion. De la même manière, les mesures d'impédance sont effectuées sur les échantillons au bout de 72 h d'immersion figure III.2.12.

Sur le diagramme d'impédance obtenu pour 48 h, on constate une diminution progressive de la taille et du nombre de boucles en fonction de la concentration.

À 10 ppm, le spectre d'impédance enregistré possède la même allure mais de taille plus petite que celui obtenu avec dépôt. Cela signifie que la croissance du solide a eu lieu à la surface .

À 75 ppm, une boucle inductive est observée à faibles fréquences, associée aux phénomènes de relaxation des espèces adsorbées à la surface métallique. La valeur de  $R_{tc}$  et la capacité  $C_{dl}$  sont légèrement proches de celles de l'acier nu (sans dépôt) cela signifie que l'électrode est exempte du dépôt à sa surface.

Ces résultats permettent de conclure que l'inhibiteur C présente des propriétés inhibitrices particulières. En effet, à faibles concentrations cet inhibiteur agit moins efficacement sur la germination et la croissance cristalline du solide mais avec l'augmentation de la concentration la germination est totalement bloquée.

Il a été constaté pour cet inhibiteur, une modification des spectres d'impédances par prolongation du temps d'immersion. L'exemple présenté dans la figure III.2.12, pour les concentrations de 50 et 75 ppm de l'inhibiteur C, durant trois jours d'immersion, nous a permis de déceler ces changements. En effet, deux boucles capacitives sont visibles, la première à hautes fréquences, relative aux propriétés du film inhibiteur et la seconde à faibles fréquences, associée aux phénomènes de transfert de charge à l'interface. Un léger effet barrière est causé par le film inhibiteur tridimensionnel sur la surface marqué par deux constantes de temps distinctes sur le diagramme des phases (Theta) de la représentation de Bode. Cet effet est similaire à celui qui se produit sur les particules de dépôts solides en

solution. Par conséquent, on peut supposer que l'inhibiteur agit d'abord sur le dépôt en solution pour ensuite, au cours du temps, entre en interaction avec le métal chargé par les mêmes phénomènes. Ce résultat détecte une adsorption de type ionique des molécules d'inhibiteur sur le métal (fig.III.2.12).

Les paramètres électrochimiques caractéristiques de ces spectres sont rassemblés dans le tableau III.2.3 ci-après :

### III.2.2.3.3 Effets des temps d'immersion importants

La figure III.2.13 donne les spectres d'impédance tracés en présence de l'inhibiteur C à 100 et 500 ppm à des temps d'immersion de 2 et 7 jours. Les spectres obtenus avec les concentrations de 100 et 500 ppm présentent la même allure et sont de tailles différentes. Après 2 jours d'immersion (figure III.2.13 a et b) une boucle relative aux transferts de charge à l'interface apparaît et signifie que l'augmentation de la concentration, provoque l'adsorption de film bidimensionnel à la surface du substrat.

Cependant, après une semaine d'immersion, les graphes obtenus pour les deux concentrations sont formés de deux boucles de tailles très grandes. La boucle visible à hautes fréquences est liée à la résistance du film inhibiteur et la deuxième, à faible fréquences, affectée aux transferts de charge. Ces boucles sont illustrées sur la figure III.2.13 c et d.

L'évolution du diagramme de Bode peut être liée à une augmentation de l'épaisseur du film. Ces observations permettent de déduire que l'inhibiteur forme, à la surface de l'acier, une couche tridimensionnelle dont les propriétés évoluent avec le temps d'immersion (Bommersbach 2005).

Au vu des résultats de l'impédance, on peut conclure que l'augmentation de la concentration au delà d'une concentration a peu d'effet sur les processus d'inhibition. Par contre, une augmentation du temps d'immersion conduit à l'adsorption des molécules d'inhibiteur sur le métal.

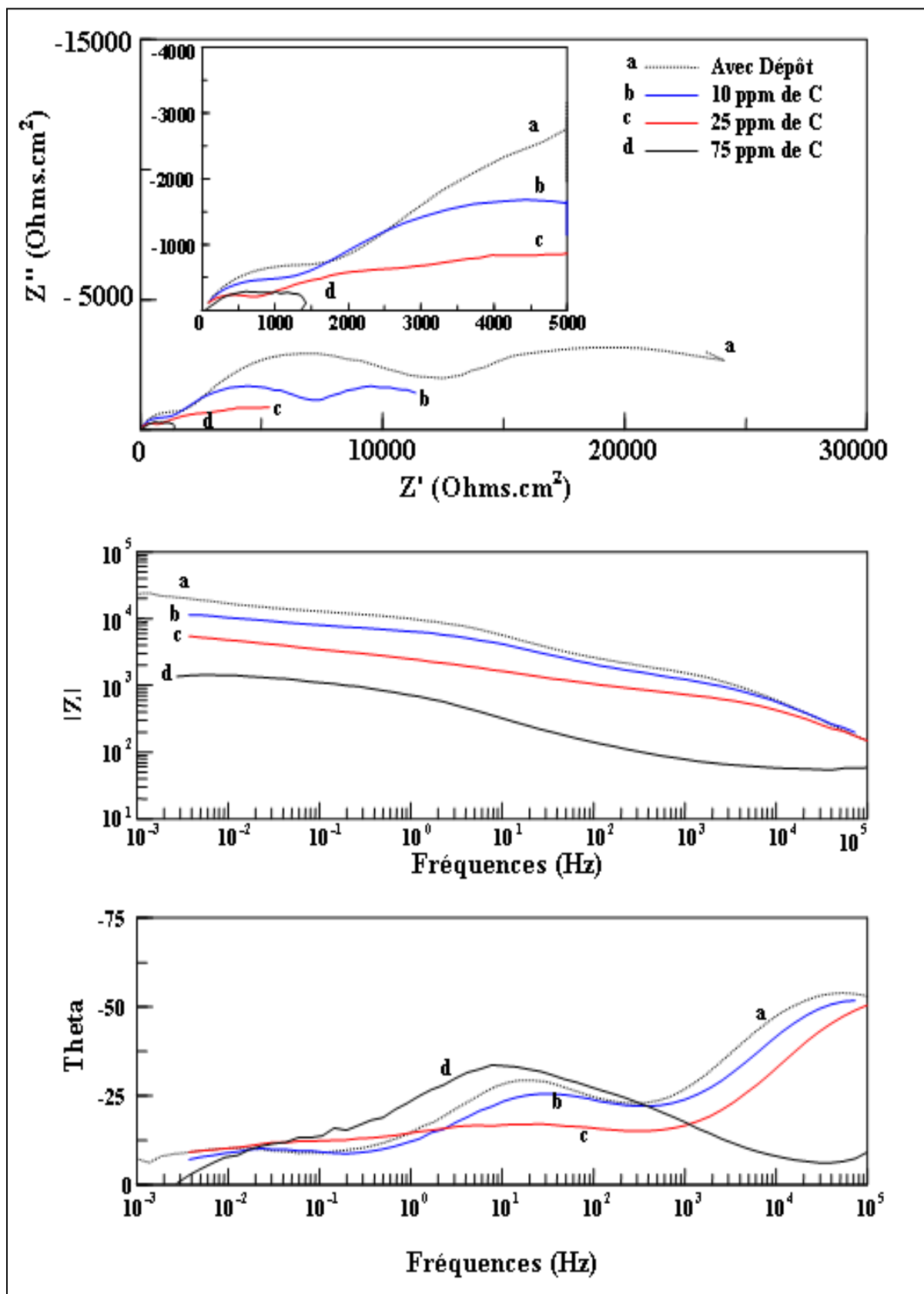
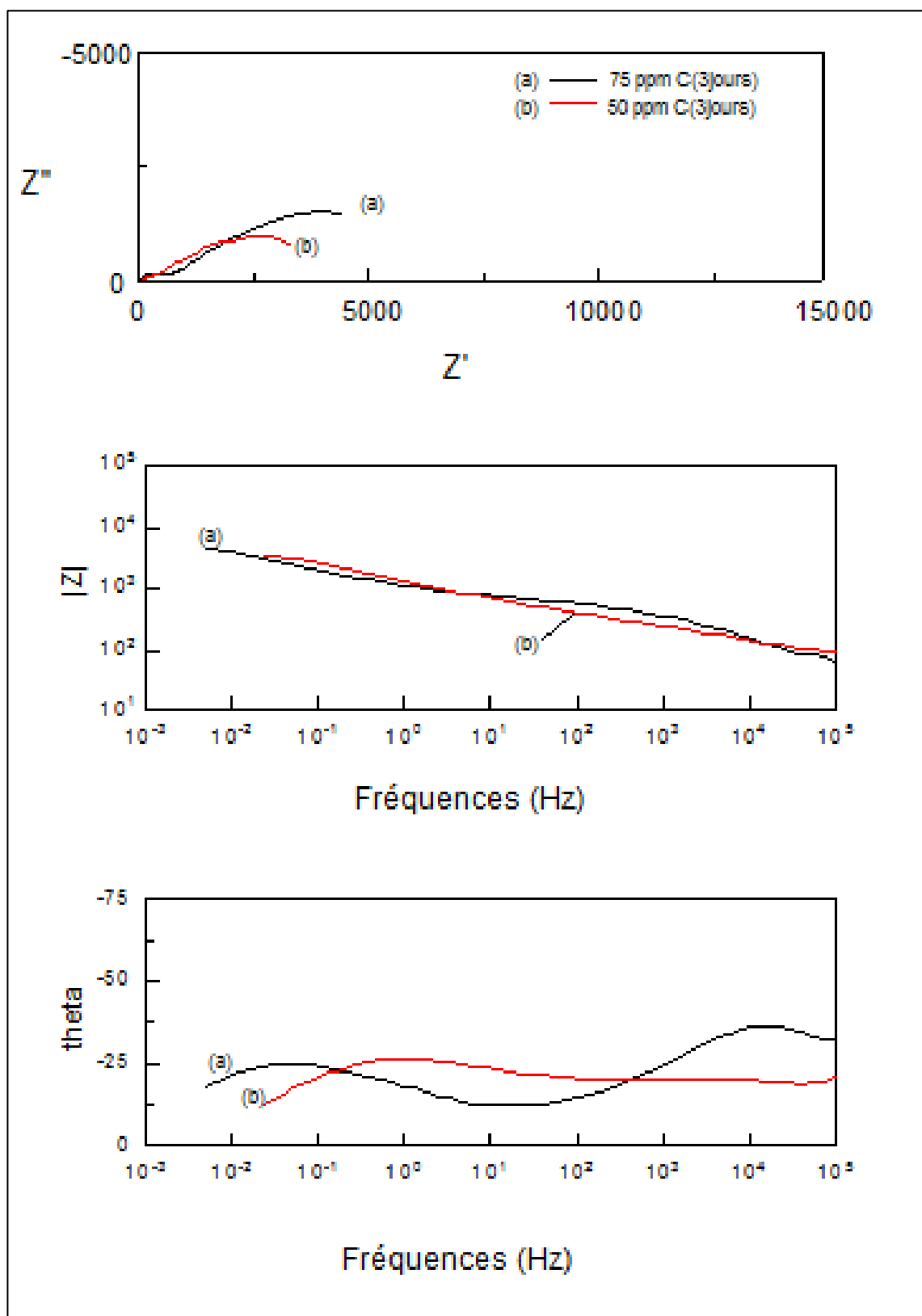
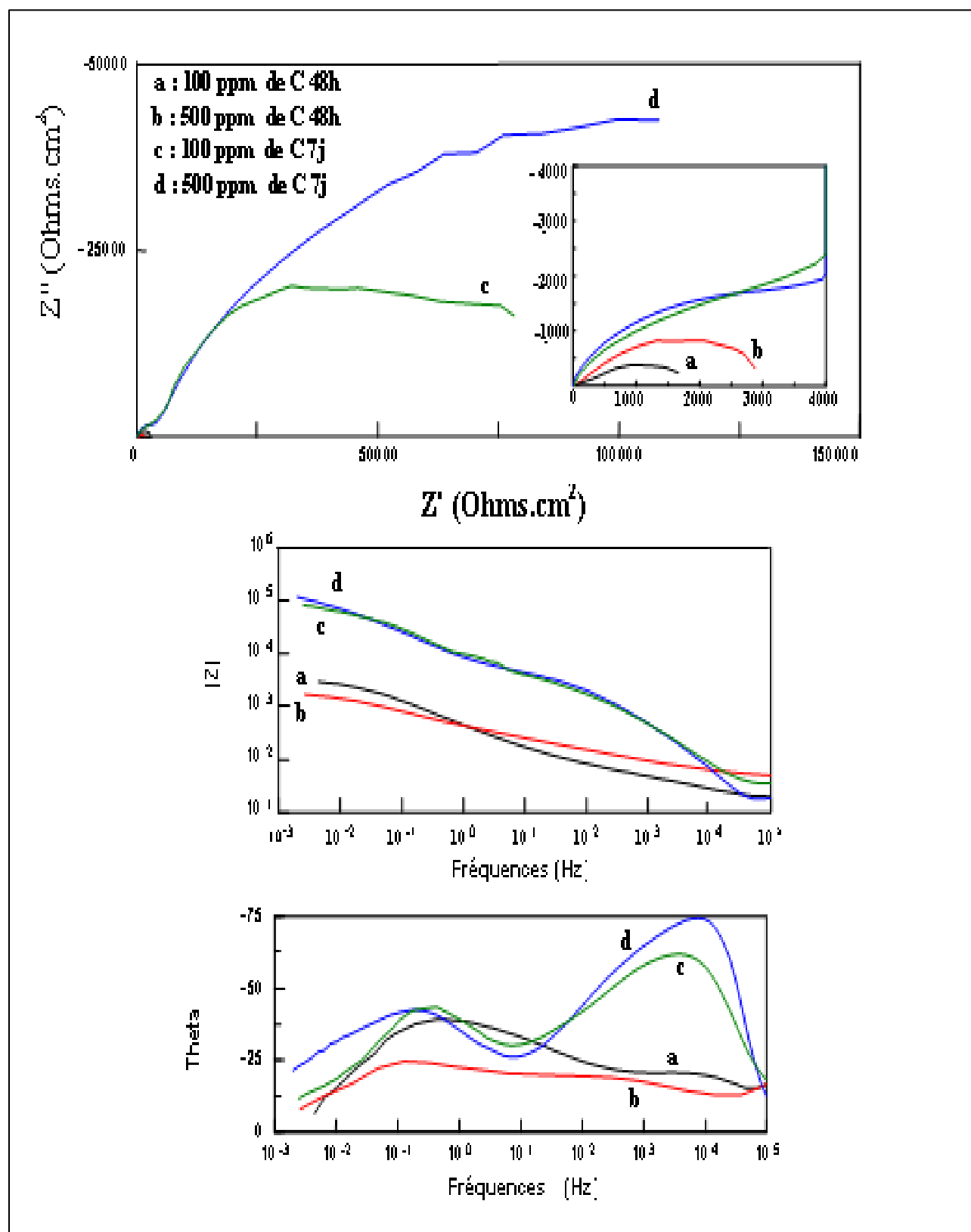


Figure III.2.11 Diagrammes d'impédance enregistrés à 2 jours d'immersion en présence de l'inhibiteur C



**Figure III.2.12** Diagrammes d'impédance enregistrés à 3 jours d'immersion en présence de l'inhibiteur C à 50 et 75 ppm.



**Figure III.2.13** Spectres d'impédance électrochimique enregistrés en présence de l'inhibiteur de dépôt C à différentes concentrations de 100 et 500 ppm (2 et 7 jours).

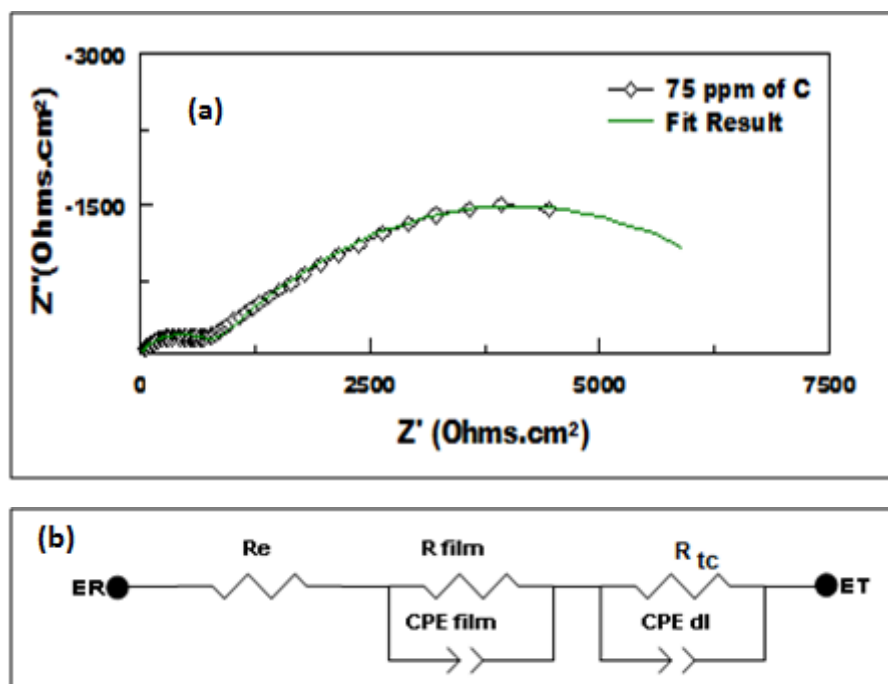
**Tableau III.2.3** Paramètres caractéristiques des mesures de l'impédance

Inhibiteur C		$R_e$	$R_d$	$n$	$C_d$	$R_{tc}$	$n$	$C_{dl}$	$R_{Polar}$	$n$	$C$
		( $\Omega.cm^2$ )	( $\Omega.cm^2$ )		(mF/cm <sup>2</sup> )	( $\Omega.cm^2$ )		(mF/cm <sup>2</sup> )	( $\Omega.cm^2$ )		(mF/cm <sup>2</sup> )
48 h	10 ppm	-	1236	0,68	0,001	6490	0,60	0,88	6060	0,68	0,02
	25 ppm	-	680	0,53	0,005	3600	0,32	0,20	3600	0,38	1,50
	50 ppm	19	1200	0,55	0,0035	1800	0,55	0,10	8000	0,45	0,75
	75 ppm	-	-	-	-	1525	0,75	0,16	-	-	-
72 h	50 ppm	19,0				700	0,26	0,80	3814	0,55	2,00
	75 ppm	20,0				810	0,52	0,02	6520	0,54	0,82

### III.2.2.3.4 Circuit électrique équivalent en présence d'inhibiteur C

L'exemple de spectre d'impédance, simulé et expérimental, en présence de l'inhibiteur C à la concentration de 75 ppm après 3 jours d'immersion, est pris pour illustrer l'effet de l'inhibiteur sur les spectres d'impédance qui passe de trois à deux constantes de temps en l'absence de dépôt figure III.2.14.

Les deux spectres sont superposés et s'adaptent au circuit électrique sélectionné figure III.2.14 a. Dans le cas de la présence de film inhibiteur, la résistance de dépôt est remplacée par la résistance de film et les capacités de dépôt par la capacité du film.



**Figure III.2.14** a) Spectre d'impédance expérimental de l'électrode, traitée par 75 ppm de l'inhibiteur de dépôt C pendant 48h, et son spectre simulé. b) Circuit électrique équivalent de l'interface électrode/dépôt/solution en présence de l'inhibiteur ,

### III.2.3 Pouvoir d'inhibition

Pour comparaison, les spectres d'impédances en présence des composés A, B et C sont rassemblés dans la même figure III.2.15. L'étude précédente a révélé que l'action des



inhibiteurs dépend du temps d'immersion. Aussi, deux temps d'immersion sont représentés, à savoir, 48 h (figure III.2.15) et 72 h (figure III.2.16) pour la concentration de 75 ppm.

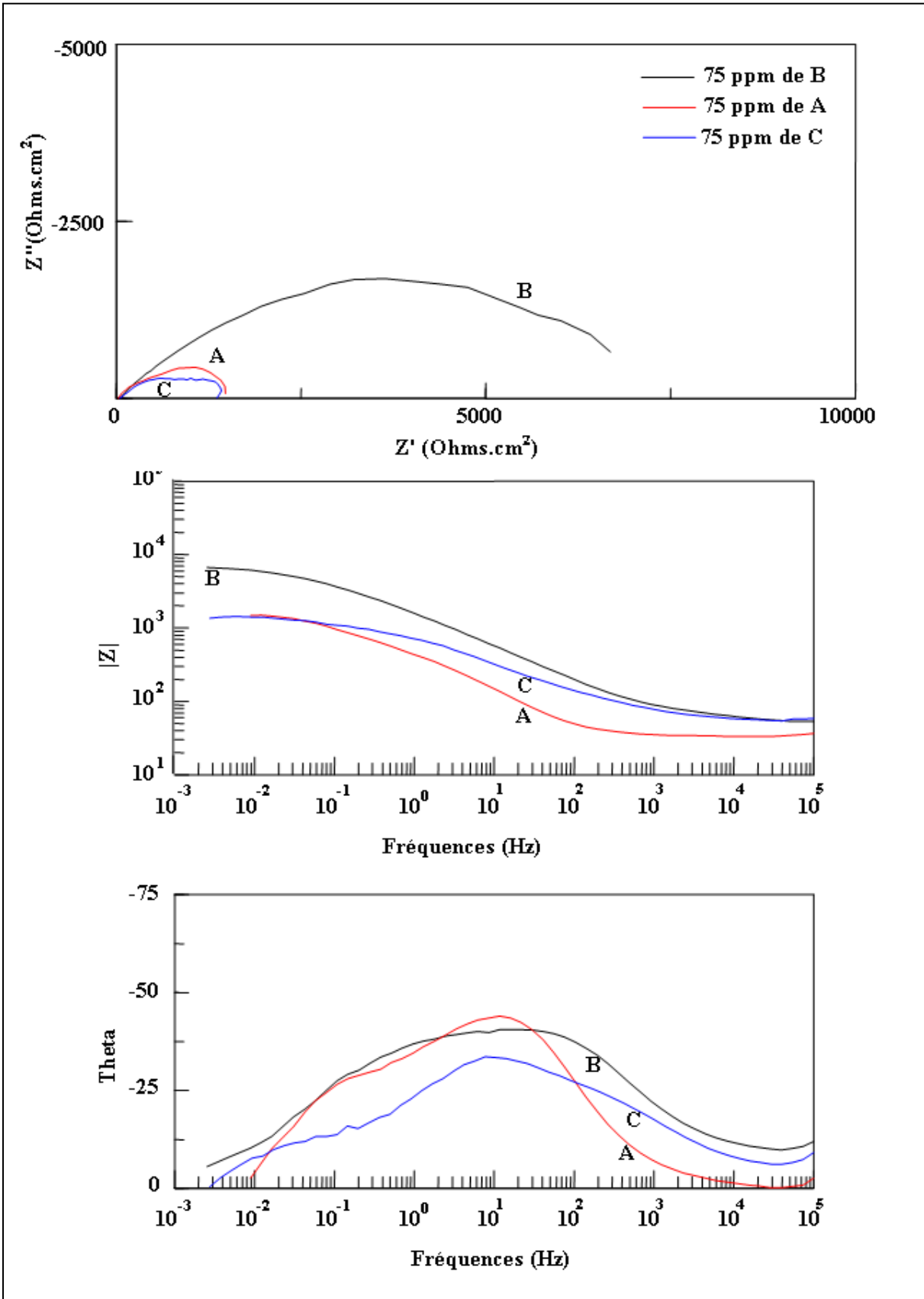
Le diagramme de Nyquist montre que le composé B présente une boucle capacitive de diamètre plus grand que celles de A et C à 48h d'immersion.

Selon la représentation de Bode, l'élargissement de phase et l'apparition de la deuxième constante de temps pour le composé B (figure III.2.15B) peuvent être associés aux caractéristiques du film. Cette évolution des diagrammes d'impédance selon le temps d'immersion (figure III.2.15B) confirme que l'inhibiteur agit par adsorption sur les sites actifs du dépôt et par formation d'un film sur le métal.

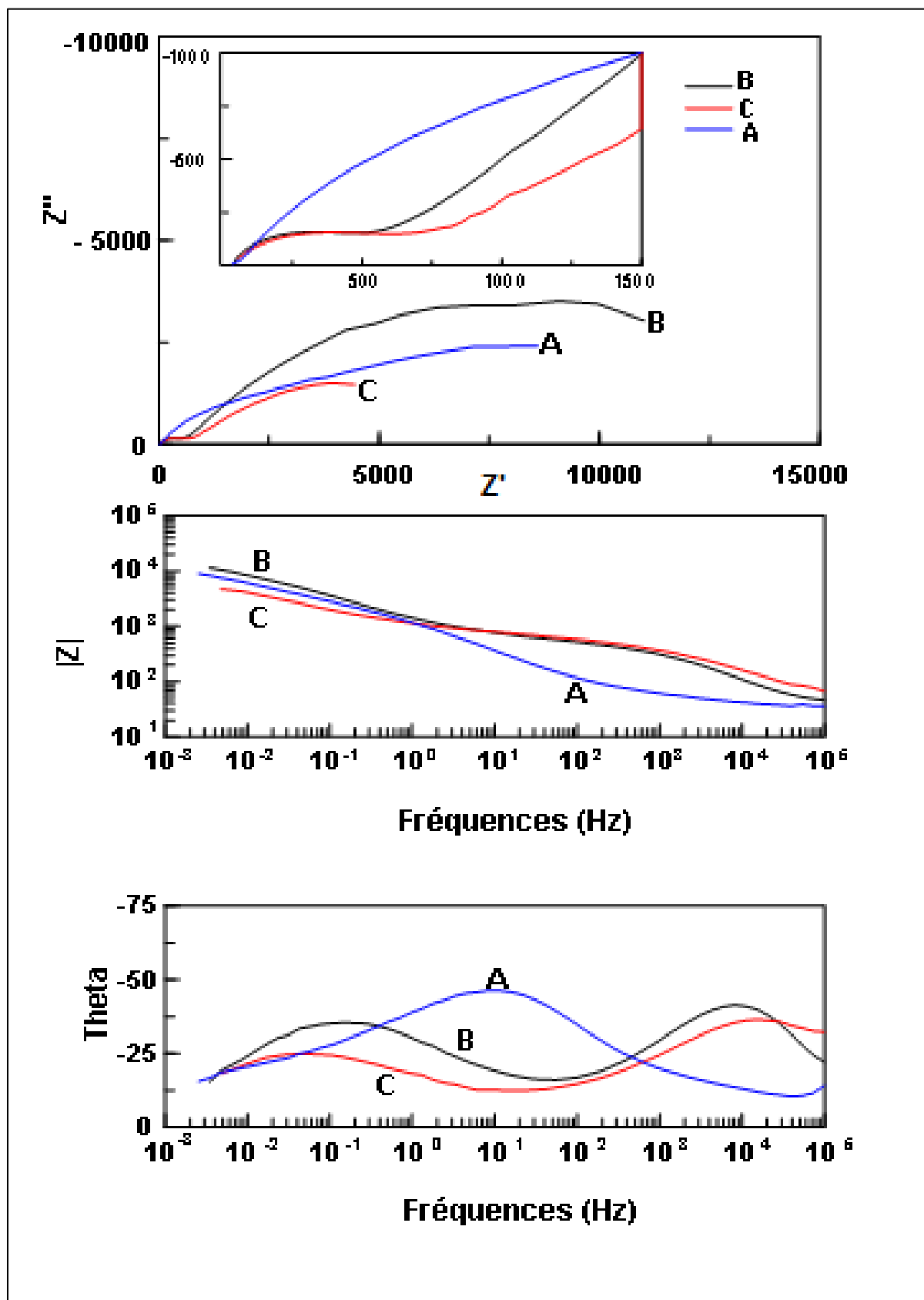
Le composé A (figure III.2.15A) présente une courbe de résistance inférieure ce qui veut dire que le film est moins important. Avec l'augmentation du temps d'immersion (72h), le spectre de l'inhibiteur A, à 75 ppm, subit une évolution. En effet, la boucle devient plus importante et la constante de temps s'élargie. La cinétique d'apparition d'un film inhibiteur dans ce cas est considérée lente par rapport à B.

Dans le cas du composé C, après 2 jours d'immersion, la résistance de la boucle capacitive est faible. Avec l'augmentation du temps d'immersion, deux contributions de temps sur le diagramme des phases de Bode sont visibles. Ce comportement est caractéristique d'un film tridimensionnel adsorbé à la surface du métal chargé. De façon identique l'inhibiteur s'adsorbe préalablement sur les particules de dépôt en solution. Cependant, la valeur de la résistance de polarisation trouvée dans la partie basse fréquence indique que ce film est moins important par rapport à celui du composé B.

A travers cette étude, on peut déduire que les inhibiteurs testés peuvent avoir deux mécanismes d'action qui sont: l'inhibition de dépôt (adsorption sur les sites actifs du dépôt) et l'adsorption sur le substrat métallique.



**Figure III.2.15** Spectres d'impédance électrochimique enregistrés en présence des inhibiteurs de dépôt A, B et C à une concentration de 75 ppm (48 h).



**Figure III.2.16** Spectres d'impédance électrochimique enregistrés en présence des inhibiteurs de dépôt A, B et C à une concentration de 75 ppm (72 h).

### III.2.3.1 Évaluation de l'efficacité des anti-dépôts

Étant donné l'existence de deux propriétés inhibitrices des composés étudiés, il est évident que l'évaluation de l'efficacité des anti-dépôts par une seule et même relation constitue une approche peu précise. Cependant, nous avons tentés de donner une relation générale qui relie les paramètres électrochimiques obtenus pour les différents inhibiteurs et de calculer les efficacités correspondantes. Pour ce faire, les valeurs de résistances globales sont utilisées pour la détermination de l'efficacité des trois inhibiteurs de dépôts suivant la relation:

$$EI \% = \frac{R_{dépôt} - R_{inh}}{R_{dépôt}} \cdot 100 \quad (III.2.1)$$

Où :

EI Efficacité de l'inhibiteur de dépôt en %.

$R_{dépôt}$  Résistance globale de l'électrode avec dépôt formé en 48 heures d'immersion, de valeur égale à  $31500 \Omega \cdot \text{cm}^2$

$R_{inh}$  Résistance de l'électrode en présence d'inhibiteurs en  $\Omega \cdot \text{cm}^2$

Cette relation dépend des valeurs des résistances de dépôt  $R_{dépôt}$  et celle en présence de l'inhibiteur  $R_{inh}$ . Comme mentionné précédemment, les inhibiteurs peuvent avoir un pouvoir d'éliminer le dépôt, ce qui fait réduire la résistance  $R_{inh}$  et augmenter la valeur de l'efficacité où bien un effet filmant qui fait augmenter  $R_{inh}$  et donner une valeur d'efficacité moins importante. Dans ce dernier cas, la valeur trouvée ne caractérise plus l'inhibition de dépôt mais un changement de processus d'action de l'inhibiteur par formation de film à la surface.

Les résultats des pourcentages d'efficacité obtenus pour les trois inhibiteurs en fonction de la concentration sont donnés dans le tableau III.2.4.

L'inhibiteur de dépôt B, un polyélectrolyte à base de phosphonate polymérisé, présente l'efficacité maximum d'inhibition de dépôt à la concentration de 50 ppm où elle atteint 87,22%. Ce produit possède deux effets simultanés selon la valeur de la concentration dans le mélange; un pouvoir inhibiteur contre le dépôt est plus marqué à 50 ppm et un effet filmant qui apparait à partir de 75 ppm. De plus l'effet dispersant de l'inhibiteur B c'est à dire maintien en suspension des agrégats formés porte une stabilisation électrostatique ou stérique due à l'adsorption de macromolécules sur leur surface.

Concernant le produit A, solution aqueuse de phosphonate, son efficacité atteint 95 % à 75 ppm. à 2 jours d'immersion, le composé est considéré comme un inhibiteur qui s'adsorbe

par physisorption sur les sites actifs du dépôt solide et puis sur le substrat métallique chargé en augmentant le temps d'immersion et la concentration.

Le composé C, présente un comportement particulier, il forme des liaisons ioniques avec le dépôt et de la même manière agit avec le métal chargé mais le processus est plus lent et irréversible

**Tableau III.2.4** Les valeurs de l'efficacité calculées à partir de la relation (1) pour les trois inhibiteurs à différentes concentrations à 48 h d'immersion.

Inhibiteur	Concentration (ppm)	$R_{inh}$ ( $\Omega.cm^2$ )	Efficacité en %
<b>A</b>	<b>48h</b>	10	47,86
		25	74,37
		50	80,96
		<b>75</b>	<b>95,19</b>
	<b>72h</b>	75	58,78
	<b>B</b>	<b>48h</b>	10
25			81,48
<b>50</b>			<b>87,22</b>
75			76,78
<b>72h</b>		75	52,38
<b>C</b>		<b>48h</b>	10
	25		76,64
	50		65
	<b>75</b>		<b>92,15</b>
	<b>72 h</b>	50	85,59
		75	76

### III.2.4 Conclusion

A travers cette étude on peut conclure que la méthode gravimétrique accompagnée de la néphélogétrie permet d'évaluer le pouvoir inhibiteur des anti-dépôts sur les précipités homogènes formés en solution. Par contre, l'effet des inhibiteurs de dépôt sur la précipitation de sulfate de baryum en surface est très bien illustré par les mesures électrochimiques sur des électrodes métalliques.

Les résultats de la gravimétrie et de la turbidité montrent que les produits A, B et C testés séparément ont un pouvoir inhibiteur différent. Cependant, les résultats obtenus par la turbidité suggèrent que le composé B a un effet inhibiteur plus marqué, et le produit A est

moins efficace car la masse du dépôt reste quasiment inchangée lors de son utilisation dans le mélange.

À travers les études électrochimiques, la formation et l'inhibition du dépôt de sulfate de baryum sont nettement mis en évidence, particulièrement par la spectroscopie d'impédance électrochimique SIE. La formation de dépôt de sulfate de baryum est obtenue par immersion des électrodes en acier dans des solutions de mélange d'eaux incompatibles peu saturée (eau d'injection et eau de gisement). Les spectres d'impédance enregistrés présentent trois boucles distinctes et leurs tailles augmentent avec l'augmentation du temps d'immersion.

La présence des inhibiteurs de dépôt dans les solutions d'immersion, réduit la quantité de dépôt à la surface des électrodes qui se traduit par la diminution de la taille et de nombre de boucles sur les diagrammes SIE. En effet, il est constaté, que l'augmentation de la concentration des inhibiteurs induit la diminution du nombre de boucles de trois à deux puis à un. L'action des inhibiteurs de dépôt sur la formation de dépôt de sulfate de baryum est interprétée par analogie aux phénomènes d'interaction entre le métal et les inhibiteurs.

En générale les inhibiteurs de dépôts agissent sur les sites actifs du solide et ceux du métal soit simultanément comme dans le cas de l'inhibiteur B ou de manière successive avec les cas de A et C.

L'efficacité des inhibiteurs de dépôt est régie par deux processus très important; celui d'inhiber (stopper) la formation de dépôt et celui de former un film organique à la surface du substrat. L'inhibiteur qui possède simultanément les deux aspects est considéré comme le plus efficace. Aussi, le temps de réaction de l'inhibiteur de dépôts et sa concentration sont deux facteurs très importants dans la détermination de son efficacité.

## Conclusions et Perspectives

Le dépôt de sulfate de Baryum constitue un problème difficile à gérer par les industriels du pétrole qui utilisent la récupération par injection d'eau. Toutes les techniques utilisées au laboratoire pour régler ce problème ont rencontrés des limites d'utilisations à causes des conditions thermodynamiques et chimiques relativement difficiles voir impossibles à reproduire en laboratoire.

Le but principal de cette thèse est de développer un procédé expérimental en utilisant des techniques électrochimiques usuelles à savoir la chrono-ampérométrie, la spectroscopie d'impédance électrochimique et autres, afin d'étudier la formation de dépôts de sulfate de baryum et d'évaluer l'efficacité des anti-dépôts avec précision. Particulièrement, la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique constitue une approche très prometteuse pour l'étude de la formation et de l'inhibition de dépôt de sulfate de baryum  $\text{BaSO}_4$ .

Actuellement, dans de nombreux laboratoires au monde, on utilise encore les méthodes gravimétriques accompagnée de la technique d'ICP-EAS (plasma à couplage inductif avec la spectrométrie d'émission atomique) pour étudier le  $\text{BaSO}_4$ . L'inconvénient majeur de la méthode gravimétrique réside dans l'imprécision de mesure des masses de dépôt de sulfate de baryum à cause de sa forte adhérence aux parois des contenants. Et la ICP-EAS permet de quantifier les ions en solution sans apporter des indications sur le dépôt proprement dit.

Dans le cadre de cette étude, les techniques électrochimiques sont employées pour élucider les propriétés inhibitrices des substances utilisées dans les circuits d'injection et décrire leur mécanisme d'action sur les dépôts et les différents phénomènes se déroulant à l'interface métal/électrolyte. Il faut préciser, à ce titre, que cette étude est une première dont laquelle l'électrode en acier au carbone a été utilisé pour étudier les phénomènes de dépositions de sulfate de baryum à partir des solutions d'eaux incompatibles (eau d'injection et eau de gisement). et des techniques électrochimiques sont utilisés pour évaluer et suivre les effets des inhibiteurs de dépôts.

Le premier objectif de ce travail a été tout d'abord, d'utiliser la technique gravimétrique pour étudier la formation et l'inhibition de dépôt de  $\text{BaSO}_4$ . L'incompatibilité des eaux d'injection EI et de gisement EG reproduites à partir de celles du site TFT (Tin Fouyé Tabankort) a été déterminée par la méthode gravimétrique. Le taux de

précipité maximum formé par le mélange des eaux correspond au rapport de 50/50 (EI/EG). Dans ce rapport de mélange la solution est saturée en sulfate de baryum.

En présence des inhibiteurs de dépôt, les mesures de la turbidité suivie des analyses gravimétriques sur des solutions de mélange saturées (50/50) ont été effectuées.

Les résultats ont permis de déterminer l'effet de chaque inhibiteur sur la variation des turbidités des solutions et les quantités de dépôt formées. Les efficacités des inhibiteurs sont calculées à partir des valeurs des turbidités (Annexe. B)

A travers cette étude, on conclue que la méthode gravimétrique accompagnée de la néphélométrie permettent d'évaluer le pouvoir d'inhibition des anti-dépôts vis à vis des dépôts formés en solution sans apporter des précisions sur leurs mécanismes d'action. De plus, il est souvent constater qu'une quantité de dépôt reste adhéree aux surfaces des contenants conduit à des résultats de gravimétrie moins exacts.

Des mesures électrochimiques sont réalisées afin d'étudier le dépôt de sulfate de baryum formé sur le substrat métallique en acier de type API 5L-X70 puis d'évaluer les propriétés inhibitrices de certains anti-dépôts commerciaux utilisés pour combattre ce dépôt. La méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique SIE a révélé que la quantité maximale du dépôt formé à la surface de l'électrode est obtenue à partir d'un mélange de 50/5 (EI/EG) et augmente avec le temps d'immersion.

Les spectres de l'impédance sont distingués par l'augmentation de la taille des courbes enregistrées. Ces derniers présentent trois boucles capacitives déphasées par rapport à l'axe des réels. À hautes fréquences, la boucle est liée à la propriété hétérogène du dépôt formé à la surface de l'électrode. Aux moyennes fréquences, la boucle capacitive est généralement décrite comme étant représentative de la résistance de transfert de charge à l'interface dépôt/électrolyte et à de faibles fréquences, la boucle est attribuée aux processus de transport d'espèces électro-actives à l'interface (diffusion).

Les courbes de polarisation ont montré une diminution des densités de courant anodique et cathodique en fonction du temps d'immersion lors de la formation du dépôt.

L'analyse de caractérisation de surface par diffraction des rayons X, confirme la présence de composé de sulfate de baryum à la surface du métal. Les observations par microscopie MEB montrent que le dépôt en surface est rigide et compact tandis que les images obtenues sur des dépôts formés en solution homogène sont des particules structurées et dispersées. Les résultats électrochimiques montrent donc que la présence de dépôt BaSO<sub>4</sub> présente un avantage pour le métal en jouant le rôle de dépôt protecteur.



Les inhibiteurs de dépôt commerciaux à base de phosphonates et les ester-polyacrylates ont été étudiés à l'aide des mesures électrochimiques.

La présence des inhibiteurs réduit la quantité de dépôt à la surface de l'acier cela est visible sur les spectres d'impédance électrochimique SIE. Deux constantes de temps ont été observées sur les diagrammes de Bode traduit par deux boucles capacitives sur les représentations de Nyquist.

La concentration optimale et l'efficacité de chaque inhibiteur ont été déterminées à l'aide des paramètres électrochimiques extraits des diagrammes SIE.

On constate que l'augmentation du temps d'immersion et de la concentration des inhibiteurs au delà de la concentration critique d'efficacité induit la formation d'un film inhibiteur à la surface des électrodes de travail. Les spectres SIE enregistrés présentent des boucles de résistances assez élevées de l'ordre de  $10^5$  Ohms.

De façon générale, les mécanismes d'action de l'inhibition sont :

- Inhibition de la nucléation : déstabilisation thermodynamique des nucléis par adsorption de molécules d'inhibiteurs sur leurs sites de croissance.
- Ralentissement/Blocage de la croissance des cristaux par adsorption des molécules d'inhibiteurs sur les sites de croissance des dépôts en cours de formation.
- Dispersion des cristaux déjà formés c'est à dire maintien en suspension des agrégats formés par une stabilisation électrostatique ou stérique due à l'adsorption de macromolécules, type polyélectrolytes, sur leur surface.

La technique de l'impédance électrochimique permet d'apporter des précisions sur la formation de dépôt en surface. Ceci constitue un point très important pour l'utilisation de cette technique dans l'étude de la formation et de l'inhibition de sulfate de baryum en surface. Cette méthode offre également un avantage appréciable dans la détermination des doses minimales bien précises de l'efficacité des inhibiteurs.

Durant ce travail, nous avons constatés que l'influence de certains ions autres que le  $Ba^{2+}$  et  $SO_4^{2-}$  sur la formation de tartre de barite ( $BaSO_4$ ) est très importante. Il est recommandé de faire une étude détaillée sur ce sujet.

Il serait de même intéressant d'envisager ce type d'étude en faisant varier les conditions de température et de pression pour apprécier les résultats dans les conditions similaires à celles sur site de production.

---

**Références bibliographiques**

- Alwi N. Salleh I.K., Irvine-Fortescue J., Graham G.M., Dyer S., Wright R, Simpson C., Kidd S and Stalker R, Scale and Scale Inhibitor Challenges for an Alkaline Surfactant Polymer Flood in a Seawater Flooded Reservoir”, SPE 164058, SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, The Woodlands, Texas, USA, April 2013.
- Abrams D.S. Prausnitz J.M., *AIChE J.* 21 (1975) 116–128.
- Amand.S Étude par spectroscopies d'impédance électrochimique globale et Locale d'une monocouche hybride organique-inorganique Respectueuse de l'environnement pour la protection contre la Corrosion de l'alliage d'aluminium 2024, thèse de doctorat, INP Toulouse, France 2012.
- Amjad Z. Inhibition of barium sulfate precipitation: Effects of additives, solution pH, and supersaturation water treatment, 9 (1994) 47-56, China Ocean Press-Printed in Beijing
- Angerhöfer M. Thèse. Études de la cinétique de précipitation par cristallisation, TU Munich, Germany, 1994.
- Aoun M. Étude cinétique par une nouvelle méthode de la précipitation du sulfate de baryum à partir de différentes solutions réactives et à stœchiométrie variable. Thèse de Doctorat, INP de Lorraine, France 1996.
- Aoun M. Plasari E., David R., Villiermaux J., A simultaneous determination of nucleation and growth rates from batch spontaneous precipitation, *J. Chem. Eng. Sci.* 54 (1999) 1161.
- Bader M.S.H. Sulfate scale problems in oil fields water injection operations, *Desalination* 201 (2006) 100–105
- Barsoukov E. Macdonald J. R., *Impedance spectroscopy*. 2nd edition. John Wiley & Sons, Inc. Hoboken. 2005.
- Bauer M. Polymorphisme-origine et méthodes d'étude, *Techniques de l'ingénieur*, p1097, 2005.
- Benton W. Collins I., Grimsey J., Parkinson G., Rodger S., Nucleation, growth and inhibition of barium sulfate – controlled modification with organic and inorganic additives, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 95 (1993) 281.
- Bernard-Michel B. *Chemical Engineering Journal* 87 (2002) 135–147
- BinMerdhah A.B. The study of scale formation in oil reservoir during water injection at high-barium and high-salinity formation water, Thesis of master-engineering (petroleum), University of technology –Malaysia, November 2007.
- BinMerdhah A.B. Yassin A.M., Formation Damage Due To Scale Formation In Porous Media Resulting Water Injection, *Emirates Journal for Engineering Research*, 13 (3), 69-79 (2008).
- BinMerdhah A.B. Yassin AA. M, Muherei M.A., Laboratory and prediction of barium sulfate scaling at high-barium formation water, *Journal of Petroleum Science and engineering* 70 (2010) 79–88.
- BinMerdhah A.B. Inhibition of barium sulfate scale a thigh barium formation water,

- Journal of Petroleum Science and Engineering 90–91 (2012) 124–130.
- Boak L.S Factors that impact scale inhibitor mechanisms, Institute of Petroleum Engineering, Heriot-Watt University, October 2012
- Boak L.S. Graham, G.M. and Sorbie, K.S.: “The Influence of Divalent Cations on the Performance of BaSO<sub>4</sub> Scale Inhibitor Species”, SPE 50771, SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas, 16-19 February 1999.
- Bommersbach .P Évolution des propriétés d’un film inhibiteur de corrosion sous l’influence de la température et des conditions hydrodynamiques :caractérisation par techniques électrochimiques, thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon,30 septembre 2005.
- Bromley L.A Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions, AIChE J. 19 (1973) 313.
- Charleston J Scale Removal in the Verdin, Manitoba Area”, SPE 2160, 43rd Annual Fall Meeting, Houston, Texas, 1970.
- Chen H.J Henrichsen, C.J., Burnside, C.A., Widener, M.: “Assessment of Barite Scaling Potentials, Sulfate Removal Options and Chemical Treating Strategies for the Tombua-Landana Development”, SPE 106480, International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas, USA, 27 February – 2 March 2007.
- Cowan J. C Weintritt, D. J., 1976. Water-formed scale deposits. Gulf Publishing Company, Houston, 741 pp.
- Crabtree M Eslinger D., Fletcher P., Miller M., Johnson A., King G., "Fighting scale, removal and prevention", Oilfield review, 1999
- Dai H Shi, W., Kan, A.T., Zhang, N. and Tomson, M.: “Thermodynamic Model Improvements for Common Minerals at High Temperature, High Pressure and High TDS with Mixed Salts”, SPE 164045, SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, The Woodlands, Texas, USA, April 2013.
- Dean, J.A Patnaik, P., 2004. Dean's Analytical Chemistry Handbook. McGraw-Hill, New York.
- Diguet L Protection contre la corrosion par des revêtements fluorés. Étude par voie électrochimique. Thèse de doctorat. Paris : Université Paris VI, 1996, 250 p.
- Dkhireche N. Dahami A., Rochdi A., Hmimou J., Touir R., Ebn Touhami M., El Bakri M., El Hallaoui A., Anouar A., Takenouti H., J. Ind. Eng. Chem. 19 (2013) 1996.
- Dunn K. Daniel, E., Shuler, P.J., Chen, H.J., Tang, Y. and Fu Yen, T.: Mechanisms of Surface Precipitation and Dissolution of Barite: A Morphology Approach”, Journal of Colloid and Interface Science, 214, 427-437, 1999.
- Dyer S.J. Anderson C.E., Graham G.M. :Thermal stability of amine methyl

- phosphonate scale inhibitors *Journal of Petroleum Science and Engineering* 43 (2004) 259-270
- Dyer, S.J. Graham G.M., Sorbie K.S. : Factors affecting the thermal stability of conventional scale inhibitors in HP/HT reservoirs. *SPE Int. Symp. Oilfield Chemistry*. SPE 50717, Houston, 1999, USA.
- Fischer R. Rhinehammer T.B., Rapid precipitation of barium sulfate, *Anal. Chem.* 25 (1953) 1544.
- Flouret J Étude et modélisation d'un réacteur de coprécipitation innovant pour le traitement d'effluents liquides radioactifs, thèse de doctorat , Université de Lorraine, France 2013.
- Emmons D. H. Graham, G. C., Holt, S. P., Jordan, M. M., Lorcardel, B., 1999. Onsite, near- real-time monitoring of scale deposition. *SPE Publication* 56776.
- Gamry Instruments Basics of electrochemical impedance spectroscopy [**en ligne**]. Application notes Electrochemical applications. Disponible sur : <[http://www.gamry.com/App\\_Notes/Index.htm](http://www.gamry.com/App_Notes/Index.htm)> (consulté en juillet 2016).
- Garcia A.V. Thomsen K., Stenby H., *Geothermicsm* 34 (2005) 61–97.
- Ghizellaoui S Lédion J. , Ghizellaoui S., Chibani A., Étude de l'inhibition du pouvoir entartrant des eaux de Hamma par précipitation contrôlée rapide et par un essai d'entartrage accéléré, *Desalination* 166 (2004) 315-327
- Graham G. M Boak, L. S., Sorbie, K. S., 1997. The influence of formation calcium on the effectiveness of generally different barium sulphate oilfield scale inhibitors. Presented at the SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, USA, 18-21. *SPE Publication* 37273. February 1997a
- Graham, G.M Mackay, E.J., Wattie, I and Boak, L.S.: “Scale Inhibitor Selection Criteria for Downhole (SQUEEZE) Application in a High Volume Horizontal Well in a Fractured Chalk Reservoir”, *SPE* 65025, International Symposium on Oilfield Chemistry, Houston, Texas, 13-16 February 2001b.
- Graham G.M Boak, L.S. and Sorbie, K.S.: “The Influence of Formation Calcium and Magnesium on the Effectiveness of Generically Different Barium Sulphate Oilfield Scale Inhibitors”, *SPE Production and Facilities*, Vol. 18, Issue No. 1, pp. 28 - 44, February 2003c.
- Guo X. Qiu F., Dong K., Zhou X., Qi J., Zhou Y., Yang D., *J. Ind. Eng. Chem.*; 18 (2012) 2177.
- Haarberg, I .Seim T, Granbakken D.B., Østvold T, Read P., Schmidt T., *SPE Prod. Eng.* 7 (1992) 75–84.
- Hennessy A.J.B. Graham G.M., The effect of additives on the co-crystallisation of calcium with barium sulphate *Journal of Crystal Growth* 237–239 (2002) 2153–2159
- Henriquez Gonzalez M Etude d'un traitement multifonctionnel vert pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone API 5L-X65 en milieu CO<sub>2</sub>, thèse

- de doctorat Institut National Polytechnique de Toulouse, mai 2011.
- His C.D. and McCracken, I.R.: “Stopped-Flow Spectrophotometry – A Novel Method to Evaluate Scale Inhibitor Performance”, Paper no. 30, NACE Corrosion 92, Nashville, Tennessee, 27 April-1 May 1992
- Imhmed S.A.A Application of magnetic susceptibility measurements to oilfield scale management, Institute of Petroleum Engineering Heriot-Watt, University Edinburgh, Scotl and, UK April 2012.
- Jones F. Oliveira A., Rohl A.L., Parkinson G.M., Ogden M.I. and Reyhani M.M., investigation into the effect of phosphonate inhibitors on barium sulfate precipitation *J. Cryst Growth*, 237-239(2002) 424-429.
- Jones F Stanley A., Oliveira A., Rohl A.L., Reyhani M.M., Parkinson G.M. and Ogden M.I., The role of phosphonate speciation on the inhibition of barium sulfate precipitation, *J. Cryst. Growth*, 249 (2003) 584-593.
- Jones F. Jones, P., Ogden M.I., Richmond W.R., Rohl, A.L, Saunders M. The interaction of EDTA With barium sulphate. *Journal of colloid and interface science* 316, 553-561. 2007
- Jones F. P. Jones, R. De Marco, B. Pejicic, A.L. Rohl, Understanding barium sulfate precipitation onto stainless steel, *Applied Surface Science* 254 (2008) 3459–3468.
- Jordan M., Mackay E., SPE 179886, SPE International Oilfield Scale Conference and Exhibition, Aberdeen, U.K., 2016.
- Jordan M. Graff, C.J. and Cooper, K.N.: “Development and Deployment of a Scale Squeeze Enhancer and Oil-Soluble Scale Inhibitor to Avoid Deferred Oil Production Losses During Squeezing Low-water Cut Wells, North Slope, Alaska”, SPE 58725, SPE International Symposium on Formation damage control, Lafayette, Louisiana, 23-24 February 2000.
- Jordan M.M. Sorbie, K S., Jiang, P., Yuan, M., Todd, A. C., Taylor, K., Hourston, K.E., Ramstad, K., Mineralogical controls on inhibitor adsorption/desorption in Brent group sandstone and their importance in predicting and extending filed squeeze lifetime. Presented at the European Production Operations Conference and Exhibition, Aberdeen, UK, 15-17 March. SPE Publication 27607, 141-153. 1994
- Judat B. Kind M., Morphology and internal structure of barium sulfate derivation of a new growth mechanism, *J. Colloid Interface Sci.* 269 (2004) 341.
- Kan A.T. and Tomson, M.B.: “Scale Prediction for Oil and Gas Production”, *SPE Journal*, pp. 362-378, June 2012.
- Kan A.T. Zhang, N., Shi, W., Wang, K., Wang, L., Yan, C., Yan, F. and Tomson, M.B.; Interrelationship of CO<sub>2</sub>, weak acids, bases and pH in scale prediction and control, SPE 164127, SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, The Woodlands, Texas, USA, April 2013.

- Kieffer R. Mangina D, Puela F., Charcosseta C, Precipitation of barium sulphate in a hollow fiber membran econtactor :PartII The influence of process parameters, *Chemical Engineering Science* 64 (2009) 1885 -- 1891
- Kidd S. and Stalker, R.: “Scale and Scale Inhibitor Challenges for an Alkaline Surfactant Polymer Flood in a Seawater Flooded Reservoir”, SPE 164058, SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, The Woodlands, Texas, USA, April 2013.
- Kucher M Babic D., Kind M., Precipitation of barium sulfate : Experimental investigation about the influence of supersaturation and free lattice ion ratio on particle formation, *Chemical Engineering and Processing* 45 (2006) 900–907.
- Labraoui K Bounoughaz M, Evaluation Efficiency of Barium Sulfate Scale Inhibitors by Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 11 (2016) 1777 - 1788
- Mavredaki E Neville A, Sorbie K Sm Initial stages of barium sulfate formation at surfaces in the presence of inhibitors., *Cryst Growth Des*, 11 (2011)4751–4758.
- Mavredaki E Neville A., Sorbie K., Assessment of barium sulphate formation and inhibition at surfaces with synchrotron X-ray diffraction (SXRD), *Applied Surface Science* 257 (2011) 4264–4271.
- Mendoza A Graham, G.M. and Sorbie, K.S.: “Sulphate Scale Dissolution: Examination of the Factors Controlling the Effectiveness of EDTA and DTPA based on Scale Dissolvers and their Comparative Effectiveness against Different Sulphate Minerals”, 10th NIF International Oilfield Chemical Symposium, Fagarnes, Norway, 28 Feb-3 March 1999.
- Miyake M. Minato, I., Morikawa H, Iwai,S, 1978, Crystal structure and sulphate force constants of barite, celestite, and anglesite, *American Mineralogist* 63,506-510.
- Moghadasi, J. Jamialahmadi, M., Muller-Steinhagen, H., Sharif, A., Izadpanah, M. R., 2002.  
Formation damage in Iranian oilfields. Presented at the SPE International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, Lafayette, USA, 20-21 February SPE publication 73781, 9 pp. 2002.
- Moghadasi J Jamialahmadi, M., Muller-Steinhagen, H., Sharif, A., Ghalambor, A., Izadpanah, M. R., Motaie, E.,. Scale formation in Iranian oil reservoir and production equipment during water injection. Presented at the 5th International Oilfield Symposium and Exhibition, Aberdeen, UK, 29-30 January 2003. SPE Publication 80406, 14 pp. 2003a
- Moghadasi J. Jamialahmadi, M., Muller-Steinhagen, H., Sharif, A.,. Scale formation in oil reservoir and production equipment during water injection (Kinetic of CaSO<sub>4</sub>, and CaCO<sub>3</sub> crystal growth and effect on formation damage). Presented at the SPE European Formation damage Conference, The Hague, Netherlands, 13-14 May. SPE

- Publication 82233, 12 pp. 2003b
- Monnin C. A thermodynamic for the solubility of barite and celestite in electrolyte solutions and seawater to 200 °C and 1 kbar, *Chem. Geol.*, 153 (1999) 187.
- Monsempès T. Corrosion de l'acier par des pétroles contenant des acides naphthéniques : Recherche d'une méthode de mesure de la vitesse instantanée de corrosion, thèse de doctorat, INSA de Lyon, 19 septembre 2000.
- Moritz A. P. and Neville, A., 2000. A novel approach for monitoring of CaCO<sub>3</sub> and BaSO<sub>4</sub> scale formation. SPE Publication 60189.
- Messaoudène N. Étude de la formation et de l'inhibition des dépôts de sulfates de baryum dans les champs pétroliers, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, octobre 1990
- Nielsen A.E Homogenous nucleation in barium sulphate precipitation. *Acta Chemica Scandinavica* 15, 441-442. 1961.
- Nielsen, A.E The kinetic of crystal growth in barium sulphate precipitation. *Acta Chemica Scandinavica* 12(5), 951-958 . 1958,
- Nielsen A.E., Toft, J.M., , electrolyte crystal growth kinetic, *Journal of crystal growth* 67,652-664. 1984.
- Nancollas G.H.: Oilfield Scale: Physical Chemical Study of its Formation & Prevention, International Symposium on Chemicals in the Oil Industry, UK, 143-164, 1985.
- Pacary V Étude des procédés de décontamination des effluents liquides procédés, thèse de doctorat, INPde Lorraine, Novembre 2008.
- Poyet J. P. Segeral, G., Toskey, E., 2002. Real-time method for the detection and characterization of scale. SPE Publication 74659, 11 pp.
- Pitzer K.S *J. Phys. Chem* 77 (1973) 268–277.
- Oddo J.E. M.B. Tomson, *SPE Prod. Facil.* 9 (1994) 47–54.
- Quddus A. and Allam, I.M.: “BaSO<sub>4</sub> Scale Deposition on Stainless Steel”, *Desalination*, 127, p219-224, 2000.
- Rondon V.C Étude Des Mecanismes De Liberation D'actifs Nanodisperses. Application Au Traitement De Puits, thèse de doctorat, Université Bordeaux I, Décembre 2010.
- Rosseinsky, D.R., the solubilities of sparingly soluble salts in water Part5.-the solubility of barium sulphate at 25 °C. *Transactions of the Faraday Society* 54, 116-118. 1958.
- Schiller C.A., Strunz W. The evaluation of experimental dielectric data of barrier coatings by means of different models. *Electrochimica Acta*, 2001, vol. 46, pp. 3619-3625.
- Senthilmurugan B., Ghosh B., Sanker S., *J. Ind. Eng. Chem.* 17 (2011) 415.
- Shaw S.S. and Sorbie, K.S.: “Structure, Stoichiometry and Modelling of Calcium Phosphonate Scale Inhibitor Complexes for Application in Precipitation Squeeze Processes”, SPE 164051, SPE International Conference on Oilfield Scale, Texas, USA, 8-10 April 2013a.

- Shaw S.S and Sorbie, K.S.: “Scale Inhibitor Consumption in long-Term Static Barium Sulphate Inhibition Efficiency Tests”, SPE 164052, SPE International Conference on Oilfield Scale, Texas, USA, 8-10 April 2013b.
- Söhnel O. Gardside, J., Precipitation : basics principales and industrial applications. Butterworth-Heinemann Ltd., Grande-Bretagne, 86-96. 1992.
- Sorbie K.S Yuan, M.D., Graham, G.M. and Todd, A.C.: “Appropriate Laboratory Evaluation of Oilfield Scale Inhibitors”, Advances in Solving Oilfield Scaling Problems, IBC Ltd., Aberdeen, 7-8 October 1992.
- Srisuwan N., Propriétés Inhibitrices d'un Mélange d'amines drasses et de Sébaçate de Sodium Vis-À-Vis De La Corrosion D'un Acier Au Carbone, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, Juin 2008.
- Sweeney F.M. and Cooper, S.D.: “The Development of a Novel Scale Inhibitor for Severe Water Chemistries”, SPE 25159, SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, New Orleans, Los Angeles, 2-5 March 1993.
- Tehgidet. H Étude de la cristallisation contrôlée de la calcite par voie électrochimique. Effet des ions étrangers au système calcocarbonique sur la nucléation-croissance de la calcite, thèse de doctorat, UPMC Paris, France 2012.
- Todd A. C. Yuan, M. D., Prediction of sulphate scaling tendency in oilfield operation. SPE production Engineering Journal, February, 63-72. 1991.
- Thomas G.L Albertsen M., Perdeger A., Knoke K.H.H., Horstmann W.B., Schenk D., The SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, San Antonio, TX, pp. 1–10 (SPE 28981; 1995.
- Tomson M.B. Fan, C., Lu, H., Zhang, P, Al-Saiari, H. and Kan, A.T.: “Integration of Kinetics into Scale Prediction Software, ScaleSoftPitzer”, SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, The Woodlands, Texas, USA, 20-22 April 2009.
- Vetter J.O Kandarpa V., Harouaka A., J. Pet. Technol. 34 (2) (1982) 273–284.
- Vetter J.O Farone W.A., Veith E, Lankford S., Calcium carbonate scale considerations: a practical approach. Presented in the International Symposium of Production Technology, Lubbock, 16-17 November 1987. SPE Publication 17009. 1987.
- Vicum L. Mazzotti M., Baldyga J., Applying a thermodynamic model to the non stoichiometric precipitation of barium sulfate, Chem. Eng. Technol. 26 (3) (2003) 325.
- Wang, Z. Neville, A. and Meredith, A.W.: “How and Why Does Scale Stick – Can the Surface Be Engineered To Decrease Scale Formation and Adhesion?” SPE 94993, SPE International Symposium on Oilfield



- Scale, Aberdeen, UK, 11-12 May 2005.
- Wong, D.C.Y. Barium sulphate precipitation in semi-batch reactors. Ph.D. Thesis, University of Birmingham, UK. 2001.
- Yeboah D.Y. Somuah K.S., Saeed R.M., The SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, New Orleans, LA, , pp. 1–10 (SPE 25166) 1993.
- Yu T. Yang X, Yuan J., Guo L, Wu X, and Wang H., Preparation and Performance Evaluation of a Highly Effective Barium Sulfate Descaling System Based on Ammonium Carboxy Chelating Agent DTPA, Russian Journal of Applied Chemistry, 2016, Vol. 89, No. 7, pp. 1145–1157.
- Yuan M.D. Todd A.C. and Sorbie K.S., Sulphate scale precipitation arising from seawater injection: a prediction study, Marine and Petroleum Geology Volume 11 Number1; 1994
- Yuan M.D. Barium Sulfate Scale Inhibition in Deepwater Cold Temperature Environment, SPE 68311, 3rd International Symposium on Oilfield Scale, Aberdeen, UK, 30-31 January 2001.
- Zhang P. Phosphino-polycarboxylic acid modified inhibitor nanomaterial for oilfield scale control: Synthesis, characterization and migration, J. Ind. Eng. Chem. (2016), <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2016.10.004>.
- Zhang P. Kan A.T., Tomson M.B., Amjad Z., Demadis K. (Eds.), Oil Field Mineral Scale Control, In Mineral Scales and Deposits: Scientific and Technological Approaches, Elsevier Publishing, 2015.

# Annexes

---

---

## Annexe A

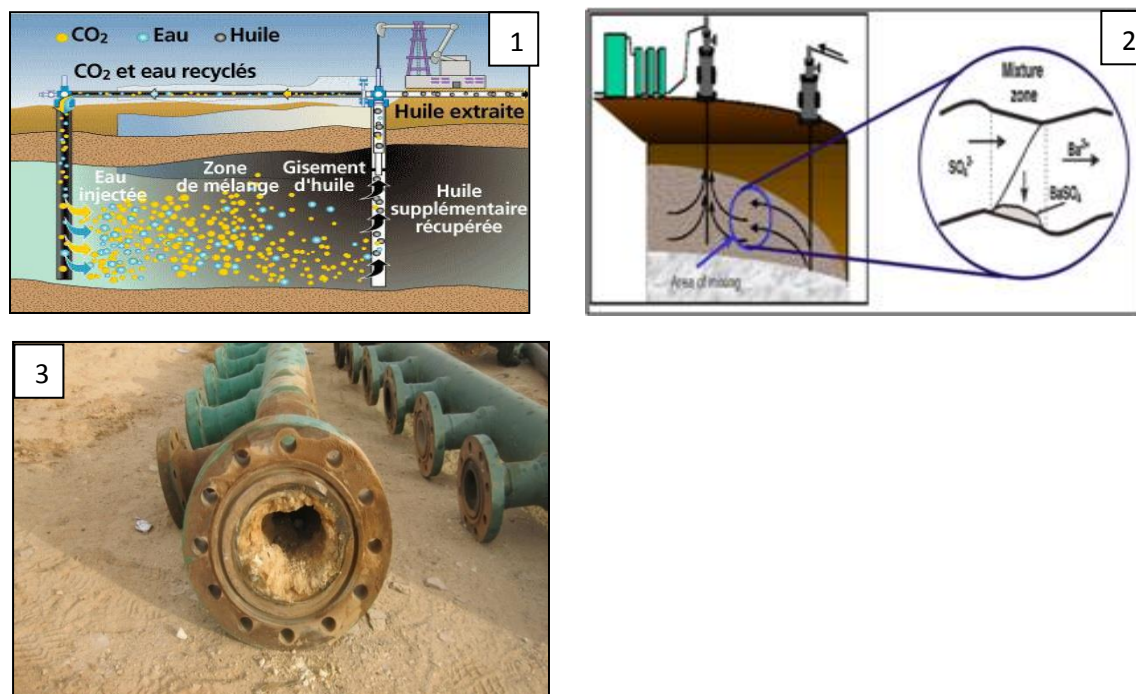
### Historique de gisement de Tin Fouyé Tabankort 'TFT'

Extrait des rapports de recherches de la division laboratoire et hydrocarbure DLH de SONATRACH (ex :CRD). Rapport de recherche n°1 « La gestion d'eau, déploiement de programme (Réservoir to tank) amélioration de système production de TFT-Ordovicien-Tin Fouyé Tabankort 2009 ». Rapport de recherche n°2 « Présentation de la direction régionale de Tin Fouyé Tabankort décembre 2010 ».

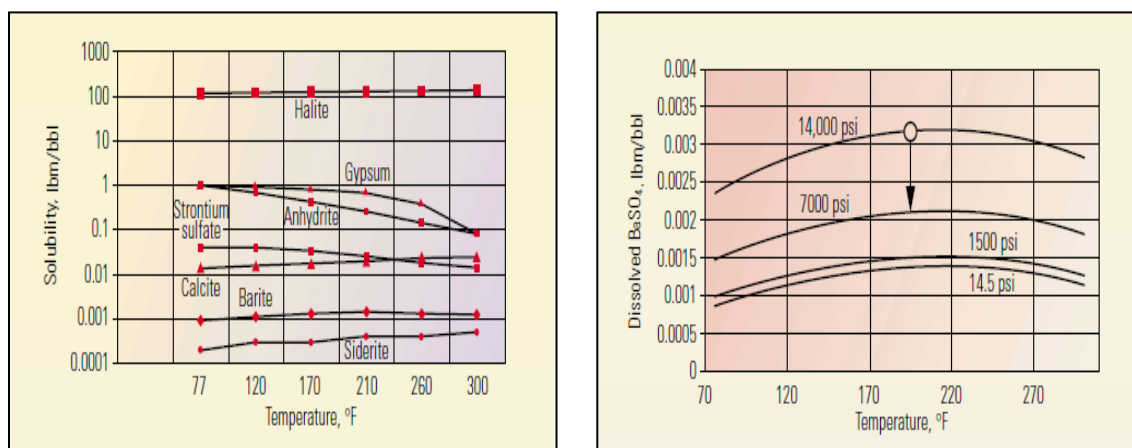
La Région de Tin Fouyé Tabankort TFT est située dans la partie Nord-Ouest du bassin d'Illizi, plus précisément à 300 km au Nord-Ouest d'In-Amenas et à 500 km au Sud-Est de Hassi Messaoud. Le premier gisement découvert dans la région est celui de Hassi Mazoula Nord on 1959. Le principal réservoir dans la région est l'ordovicien, il est divisé en plusieurs unités dont les plus importantes sont IV-3 et IV-2 appelées complexe terminal. Ce complexe est constitué par des dépôts mis en place sous un régime glaciaire ce qui explique les importantes variations de faciés, de lithologie et de caractéristique pétro-physiques. La principale accumulation d'huile et de gaz qui ont fait la région, l'un des plus grands gisements de pétrole en Algérie s'élèvent à environ 271 millions m<sup>3</sup> d'huile avec un volume de gaz associé très important. Le gisement de **TFT** contient dans sa totalité : 192 puits producteurs d'huile, 21 puits producteurs d'eau et 27 puits injecteurs d'eau. Les réservoirs d'huiles dans le gisement TFT-Ordovicien est de l'ordre de 271.10<sup>6</sup> m<sup>3</sup> dont la quantité récupérable est de l'ordre de 95.10<sup>6</sup> m<sup>3</sup>.

L'exploitation de gisement TFT a été lancée en 1967 avec une production cumulée de 1.693 m<sup>3</sup>, et une pression initiale de 209 bars. Avec la chute rapide de la pression, le procédé d'injection d'eau a été lancé en 1987 comme ultime recours pour la production d'huile. Dans la région de TFT, la récupération secondaire du brut se base sur le procédé d'injection d'eau dans les puits producteurs d'huile pour permettre d'augmenter la récupération d'huile et de maintenir la pression de fond. L'injection d'eau est souvent utilisée dans le maintien de pression des puits producteurs, elle est utilisée par l'injection groupée des puits. La récupération secondaire se fait par drainage de l'huile par de l'eau qui se présente sous l'aspect d'un balayage du réservoir entre puits d'injection et puits de production. Le cumule d'eau injectée était de 44 064 m<sup>3</sup> en 1977 jusqu'à atteindre les 25 443 066 m<sup>3</sup> en 1978.

La dépression des puits producteurs en huiles a permis d'augmenter la production en eau d'injection de 97 105 777 m<sup>3</sup> en 2000 avec une pression de gisements 171 bars et d'injecter une quantité de 3 330 000 m<sup>3</sup> pour stabiliser la pression d'un puits producteur.



**Figure A1** Schémas 1 et 2 représentent le processus de récupération par injection d'eau dans les systèmes de production (Rondon, V.C 2010) et schéma 3 dépôt de tartre dans les canalisations



**Figure A.2** Solubilité des espèces minérales en fonction de la température (a), pression (b) et salinité (c) ((Rondon, V.C 2010 ; adaptation de Crabtree et al., 1999)

## Annexe B

## Résultats expérimentaux (gravimétrie et turbidité)

Les tableaux ci-dessous regroupent les résultats des analyses gravimétrique et turbidimétrique obtenus sur des échantillons d'eaux réelles et reconstituées pour les mélanges de 50/50 et 100/10 en présence des inhibiteurs A,B et C (préparés à partir des produits concentrés et dilués). Les efficacités sont calculées à partir des valeurs de turbidités trouvées après 24h.

<b>Mélange 50/50</b>						
<b>Eaux réelles</b>						
<b>Inbiteur A (dilué)</b>	<b>Turbidité</b>				<b>Masse de dépôt(g)</b>	<b>Efficacité %</b>
	<b>1h</b>	<b>3h</b>	<b>6h</b>	<b>24 h</b>		
blanc	667	718	723	741	0,0958	-
10	918	935	921	988	0,0956	-
25	779	827	879	941	0,0951	-
50	708	797	805	841	0,0947	
75	644	672	699	725	0,0938	
100	792	787	804	803	0,0942	-

<b>Inbiteur A (concentré)</b>	<b>Eaux reconstituées</b>					
	<b>1h</b>	<b>3h</b>	<b>6h</b>	<b>24 h</b>	<b>Masse de dépôt(g)</b>	<b>Efficacité %</b>
Blanc	540	730	775	855	0,1123	-
10	605	846	897	898	0,1029	5,03
25	944	996	1003	1044	0,1066	22,10
50	1013	1143	1133	1142	0,1074	33,56
75	1146	1158	1472	1480	0,1098	73,10
100	1377	1465	1510	1519	0,1110	77,66

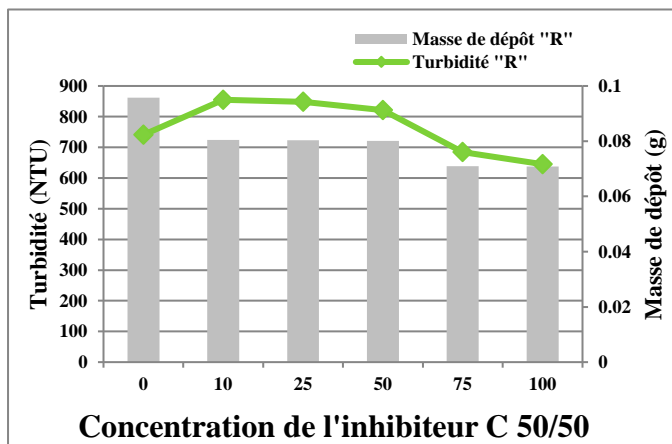
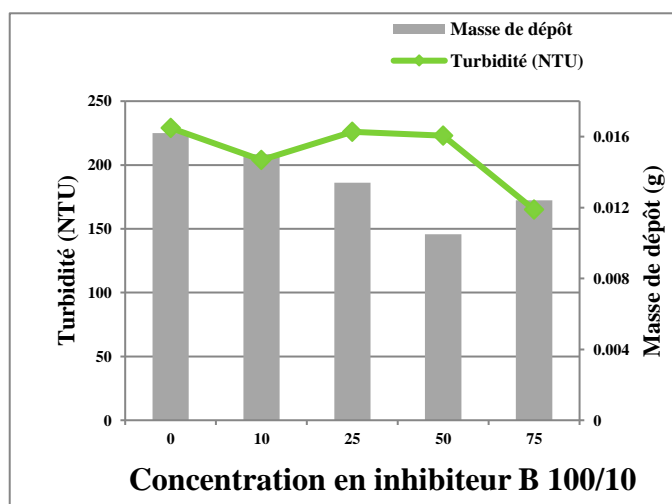
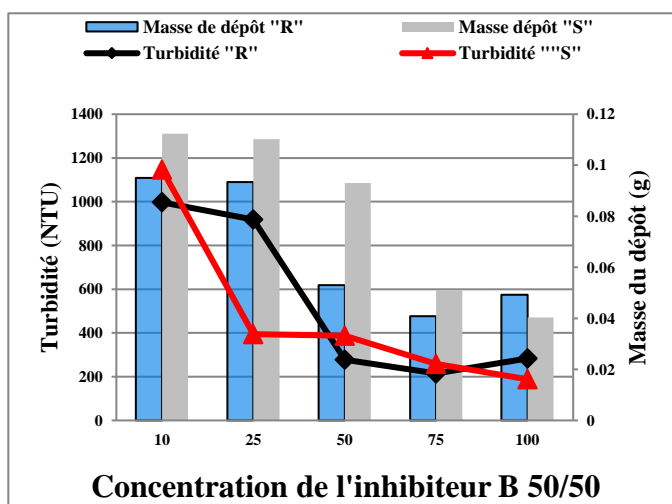
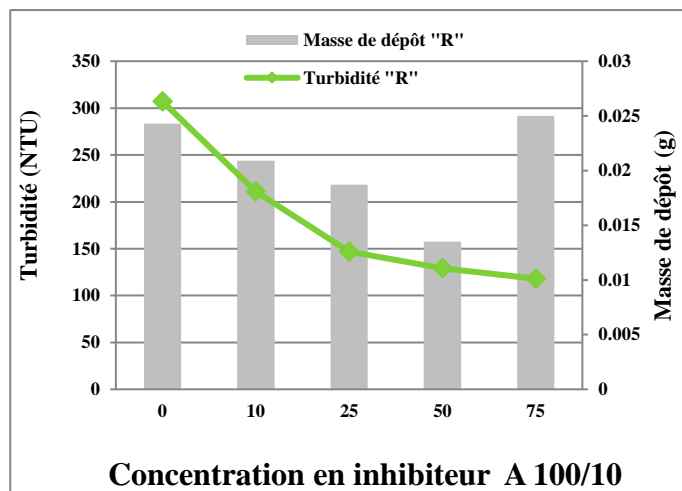
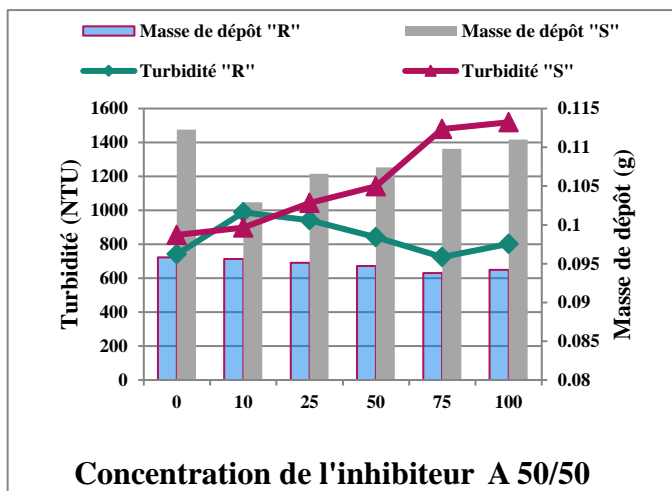
<b>Mélange 100/10</b>						
<b>Eaux réelles</b>						
<b>Inhibiteur B ppm</b>	<b>Turbidité</b>				<b>Masse de dépôt (g)</b>	<b>Efficacité%</b>
	<b>1h</b>	<b>3h</b>	<b>6h</b>	<b>24h</b>		
<b>Blanc</b>	147	206	214	229	0,0162	-
<b>10</b>	117	111	196	204	0,0150	20,40
<b>25</b>	152	211	218	226	0,0134	-
<b>50</b>	115	211	216	223	0,0105	21,76
<b>75</b>	69,7	151	158	165	0,0124	52,58

<b>mélange 50/50</b>						
<b>Eaux réelles</b>						
<b>Inhibiteur B (ppm)</b>	<b>Turbidité</b>				<b>Masse de dépôt (g)</b>	<b>Efficacité%</b>
	<b>1h</b>	<b>3h</b>	<b>6h</b>	<b>24h</b>		
<b>Blanc</b>	667	718	723	741	0,0958	-
<b>10</b>	813	920	989	997	0,0951	-
<b>25</b>	794	754	836	918	0,0934	-
<b>50</b>	88,1	191	234	277	0,0530	86,79
<b>75</b>	32,2	130	160	215	0,0409	95,17
<b>100</b>	35,1	142	198	284	0,0492	94,73
<b>Eaux reconstituées</b>						
<b>blanc</b>	540	730	775	855	0.1123	-
<b>10</b>	1212	1157	1136	1147	0.1102	-
<b>25</b>	293	362	390	395	0.0930	45,74
<b>50</b>	64	210	338	387	0.0510	88,14
<b>75</b>	62.2	103	217	259	0.0403	88,48
<b>100</b>	3,63	40,8	136	188	0.0398	-
<b>150</b>	3,33	31,2	122	154	0.0354	-
<b>200</b>	3.24	30,9	54,4	140	0.0221	-
<b>250</b>	3,19	30,7	46,3	119	0.0192	-
<b>300</b>	3,11	23,3	43,9	61,7	0.0112	-

<b>Mélange 50/50</b>						
<b>Eaux réelles</b>						
<b>Inhibiteur C</b>	<b>Turbidité</b>				<b>Masse de dépôt(g)</b>	<b>Efficacité %</b>
	<b>1h</b>	<b>3h</b>	<b>6h</b>	<b>24h</b>		
<b>blanc</b>	667	718	723	741	0,0958	-
<b>10</b>	742	768	814	855	0,0805	-
<b>25</b>	730	747	773	848	0,0804	-
<b>50</b>	727	736	764	821	0,0801	-
<b>75</b>	579	643	649	685	0,0709	13,19
<b>100</b>	538	575	586	645	0,0708	19,34

<b>mélange 100/10</b>						
<b>Eaux reconstituées</b>						
<b>Inhibiteur C (diluée)</b>	<b>Turbidité</b>				<b>Masse dépôt (g)</b>	<b>Efficacité %</b>
	<b>1h</b>	<b>3h</b>	<b>6h</b>	<b>24h</b>		
<b>Blanc</b>	195	262	285	307	0,0243	-
<b>10</b>	144	176	273	300	0,0193	26,15
<b>25</b>	138	148	220	243	0,0171	29,23
<b>50</b>	148	147	216	241	0,0156	24,10
<b>75</b>	110	125	190	218	0,0137	43,58

<b>Sans inhibiteur</b>	<b>Mélange</b>	<b>Eau réelle</b>	<b>Eau reconstituée</b>	<b><math>\Delta(E_{\text{réel}}-E_{\text{rec}})</math></b>
<b>Masse du dépôt (g)</b>	50/50	0,0958	0.1123	0.0165
<b>Turbidité</b>		741	855	114
<b>Masse du dépôt (g)</b>	100/10	0.0162	0.0243	0.0081
<b>Turbidité</b>		229	307	78



**Figure B.1** Représentations graphiques des résultats de la gravimétrie et de la turbidité sur des échantillons de mélanges en présence des inhibiteurs (R : Eau Réelle et S :Eau de synthèse)



## Annexe C

### Procédures expérimentales

#### I. Mesure de pH par méthode électro - métrique

##### Matériels

- Electrode en verre : à l'intérieure se trouve une électrode de référence formant relais (calomel-KCl saturé). la partie utile de l'électrode de verre est formée par ampoule habituellement sphérique d'environ 1 cm de diamètre.
- Electrode de référence ou calomel-KCl saturée : la solution de KCl saturée est immobilisée par un moyen adéquat ne modifiant pas les caractéristiques essentielles de l'électrode.
- Dispositif potentiométrique : il doit être alimenté en courant continu constant fourni par une source convenable, ce courant d'alimentation est ajusté avant chaque série d'essais, par rapport à un élément étalon.
  - Pipette de 50ml.
  - Bêchers de 250 ml préalablement lavés à l'eau distillée est séchés dans l'étuve à 150°C.

##### Mode opératoire

- Prélever à l'aide d'une pipette une prise d'essai de 50 ml et l'introduire dans un bécher propre.
- Rincer abondamment l'électrode avec l'eau distillée.
- Placer le bécher sous agitation magnétique.
- Introduire l'électrode dans la solution à analyser.
- Mettre en marche le potentiomètre (Metrlom 713 PH Mètre).
- Lire la valeur affichée par le potentiomètre après stabilisation.

#### II. Méthode complexométrique

##### II.1. Dosage de calcium

**Principe :** Complexation du calcium par L'EDTA (acide éthylène diamine titracétique) .

##### Réactifs

- Solution d'EDTA à 0.01 N
- Solution de NaOH ou KOH à 20%.
- TEA (Triéthanol amine).
- Pincée du murexyde.
- Matériels
- Dosimètre (TITRONIC universel Précision : 0.01ml).
- Pipette de 20 ml.
- Agitateur magnétique.
- Bêchers.

##### Mode opératoire

- Pour une prise d'essai de 20 ml, ajouter 5 ml de NaOH pour précipiter le  $Mg^{2+}$  sous forme  $Mg(OH)_2$  (stable) et 5 gouttes de TEA de formule  $C_6H_{15}NO_3$  pour masquer l'effet de fer (le fer forme un complexant stable avec la TEA) et pour éliminer la mousse.
- Alors il ne reste que les  $Ca^{2+}$  dans la solution, on ajoute à la fin une pincée de murexyde comme indicateur coloré et on procède au titrage par la solution EDTA jusqu'à apparition de couleur violette.
- Noter le volume  $V_1$  affiché sur le dosimètre.

NB : Si l'eau à analyser est chargée en sels, procéder à une dilution.

##### Expression des résultats

La teneur en ion calcium est déduite de l'expression :

$$[Ca^{2+}](mg/l) = \frac{V_1 \cdot N \cdot d \cdot 10^3 \cdot 40,08}{PE}$$

$V_1$  : Volume d'EDTA versé en "ml".

$N$  : Normalité de la solution d'EDTA.

$d$  : Facteur de Dilution .

PE : Prise d'essai de l'eau à analyser en ml.

$40,08 \cdot 10^3$  : Masse molaire du calcium en mg.

## II.2. Dosage de magnésium

Le complexant III (EDTA) donne avec le magnésium un composé hydrosoluble non dissocié qui masque le métal (chélate).

### Réactifs

Le complexant III (EDTA) à 0.01 N.

Solution tampon ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) à pH=10.

Indicateur coloré (Noire Eriochrome "NET").

### Matériels

- Dosimètre (TITRONIC universel Précision : 0.01ml).
- Pipette de 20 ml.
- Agitateur magnétique.
- Bêchers de 50 ml préalablement lavés à l'eau distillée et séchés dans l'étuve à 105 °C.

### Mode opératoire

- Pour une prise d'essai de 20 ml dans un bécher, ajouter 5 ml de solution tampon et 5 gouttes de TEA pour masquer l'effet de fer .puis introduire une pincée de noire Eriochrome comme indicateur.
- Mettre sous agitation et titrer avec la solution d'EDTA à 0.01N jusqu'à virage de couleur rouge brun au bleu.
- Noter le volume  $V_2$  affiché sur le dosimètre.

**NB** : Si l'eau à analyser est chargée en sels, procéder à une dilution.

### Expression des résultats

$$\text{Teneur en Mg}^{2+} \left( \frac{\text{mg}}{\text{l}} \right) = \frac{(V_2 - V_1) \cdot N \cdot d \cdot 10^3 \cdot 24,32}{\text{PE}}$$

$V_1$  : Volume d'EDTA en "ml "nécessaire au titrage du  $\text{Ca}^{2+}$ .

$V_2$ : Le volume d'EDTA en "ml" nécessaire au titrage du  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ .

N : Normalité de la solution d'EDTA (0.01).

d : Facteur de dilution.

PE : Prise d'essai de l'eau à analysée (20ml).

$24,32 \cdot 10^3$  : Masse molaire du magnésium en mg.

## II.3. Dosage de fer

Principe : Le fer totale est dosé sous forme de fer ferrique .le fer ferreux est oxydé en fer ferrique par l'acide nitrique. Les ions ferriques produisant une coloration rouge en présence d'acide sulfosalicylique.

### Réactifs

- Solution d'acide chlorhydrique (HCl) concentré.
- Solution d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ).
- Solution d'hydroxyde (KOH ou NaOH) à 20%.
- Indicateur coloré, acide sulfosalicylique à 20% (Qui donne une coloration rouge brun tant qu'il y a du fer libre).
- Solution d'EDTA à 0.01 N.

### Matériels

- Dosimètre (TITRONIC universel Précision : 0.01ml).
- Pipette de 50 ml.
- Agitateur magnétique.
- Plaque chauffante.
- pH mètre.

### Mode opératoire

- Pour une prise d'essai de 50 ml d'eau à analyser, ajouter quelques gouttes de HCl et mettre sur la plaque chauffante jusqu'à l'ébullition, en suite ajouter quelques gouttes de  $\text{HNO}_3$  et laisser bouillir 2 minutes afin d'oxyder le fer. Puis laisser refroidir.

Ramener le pH à 2.5 avec la solution d'hydroxyde, puis ajouter 3 à 5 ml d'acide sulfosalicylique.

S'il y apparition de la couleur rouge brun, opère un titrage à l'EDTA jusqu'à dispersion de la couleur.

- Noter le volume d'EDTA affiché sur le dosimètre.

### Remarque

S'il n'y a pas de changement de couleur, donc absence de fer.

### Expression des résultats

$$\text{Teneur en Fe}^{2+} (\text{mg/l}) = \frac{N. V. d. 10^3. 55,85}{PE}$$

V : Volume d'EDTA utilisé en "ml".

N : Normalité de la solution d'EDTA (0.01).

d : Facteur de dilution.

PE : Prise d'essai (50ml).

55,85.10<sup>3</sup> : Masse molaire du fer en mg.

## III. Méthode acidimétrique

### III.1. Dosage de carbonate et bicarbonate (alcalinité)

#### Principe

On dose les HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, par la méthode de neutralisation par l'acide chlorhydrique, le pH est mesuré par le pH mètre.

#### Réactifs

- Solution d'acide chlorhydrique HCl concentré (0,05).

#### Matériels

- pH mètre (Metrolum 713 pH mètre)
- Dosimètre (JENCONS DIGITRATE).
- Agitateur magnétique.
- Pipette de 50ml.
- Béchers de 100ml préalablement lavés à l'eau distillée et séchés dans l'étuve à 105°C.

#### Mode opératoire

Prélever 50 ml d'eau à analyser et mesurer son pH à l'aide d'un pH mètre.

### 1-Détection des carbonates CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>

- Si le pH <8,3 l'eau ne contient de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.
- Si le pH >8,3 on titre avec HCl jusqu'à obtention d'une valeur de pH=8,3.

On note le volume V<sub>1</sub> affiché.

### 2. Détection des bicarbonates HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>

- Si: pH <4,3, l'eau ne contient pas d'ion bicarbonates HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>
- Si: pH > 4,3, on titre avec HCl jusqu'à obtention d'une valeur de pH=4.3 et on note le volume V<sub>2</sub> affiché.

### Expression des résultats

$$\text{Teneur en CO}_3^{2-} (\text{mg/l}) = \frac{V_1 \cdot N \cdot 10^3 \cdot 60}{PE}$$

$$\text{Teneur en HCO}_3^- (\text{mg/l}) = \frac{V_2 \cdot N \cdot 10^3 \cdot 61}{PE}$$

V<sub>1</sub> : Volume d'acide en ml nécessaire à la neutralisation à pH=8,3.

V<sub>2</sub> : Volume d'acide en ml nécessaire à la neutralisation à pH=4,3.

PE : Prise d'essai (50 ml).

N : Normalité de HCl (0.05).

60.10<sup>3</sup> : Masse molaire de Carbonate.

61.10<sup>3</sup> : Masse molaire de bicarbonate.

## IV. Méthode argentimétrique

### IV.1. Dosage des chlorures (Cl<sup>-</sup>)

#### Principe

On applique la méthode de Mohr qui est sur la précipitation des chlorures par le nitrate d'argent en milieu neutre en présence de potassium comme indicateur.

**Réactifs**

- Solution de chromate de potassium ( $K_2CrO_4$  : indicateur coloré).
- Solution de nitrate d'Argent ( $AgNO_3$  : 0,01 N).

**Matériels**

- Dosimètre (GENCONS DIGITRATE).
- Pipette de 20 ml.
- Agitateur magnétique.
- Bêchers lavés à l'eau distillée et séchés dans l'étuve à 105 °C.

**Mode opératoire**

- Pour une prise d'essai de 20 ml d'eau à analyser, ajouter quelques gouttes d'indicateur coloré  $K_2CrO_4$ . mettre sous agitation et titrer avec la solution d' $AgNO_3$  à 0.01N jusqu'à virage de la coloration jaune au rouge brique.

Noter le volume V affiché sur le dosimètre.

**Expression des résultats**

$$\text{Teneur en } Cl^{2-} \text{ (mg/l)} = \frac{N \cdot V \cdot d \cdot 10^3 \cdot 35,457}{PE}$$

V : Le volume d' $AgNO_3$  versé en "ml".

N : Normalité de la solution d' $AgNO_3$  (0,01 N).

d : Facteur de dilution.

PE : Prise d'essai (20 ml).

$35,457 \cdot 10^3$  : Masse molaire de chlorure en milligramme.

**V. Méthode gravimétrique** (Référence normative de l'essai- NF T 90-009)**V.1. Dosage des sulfates****Principe**

Il consiste à précipiter le corps à doser sous forme d'un précipité soit à l'état pur soit sous forme d'un composé de composition chimique bien connue.

A l'aide de cette méthode, on fait le dosage des sulfates par précipitation avec le chlorure de baryum.

**Réactifs**

- Acide chlorhydrique concentré. (pour éliminer les carbonates ou autres).
- Solution chlorure de baryum à 20%.
- Solution d'héliantine à 3% (indicateur coloré).

**Matériels**

- Plaque chauffante.
- Four à moufle à 850°C.
- Creuset en platine.
- Filtre sans cendre.
- Pipette de 50 ml.
- Bêcher de 250 ml préalablement lavés à l'eau distillée et séchés dans l'étuve à 105 °C
- Dessiccateur.
- Balance analytique (Précision: 0.00001g).

**Mode opératoire**

- Pour une prise d'essai de 50 ml à analyser dans un bêcher, ajouter quelques gouttes d'héliantine et quelques gouttes d'acide chlorhydrique jusqu'à obtention de la coloration rose.
- Puis mettre à l'ébullition sur la plaque chauffante. Ensuite ajouter 10 ml d'une solution de chlorure de baryum  $BaCl_2$  à 20 % et laisser bouillir encore une autre fois, lorsque le mélange bouilli retirer et laisser reposer pendant 12 heures. Après décantation procéder à la filtration sur de papier filtre sans cendre.
- Mettre le filtre contenant le précipité dans des creusets en platines probablement laver à HCl et sécher à 850 °C pendant 20 min et refroidi dans un dessiccateur.
- Pesé à vide, soit le poids  $P_1$ .

Calciner le précipité à 850 °C pendant 20 minutes dans le four.

- Retirer du four et laisser refroidir dans un dessiccateur pendant 20 min puis peser, soit le poids  $P_2$ .

### Expression des résultats

$$\text{Teneur en } \text{SO}_4^{2-} \text{ (mg/l)} = \frac{\Delta P \cdot 10^3 \cdot 411,52}{\text{PE}}$$

$\Delta P \cdot 10^3$ : Masse du précipité en milligramme.

PE : Prise d'essai de l'eau à analyser en "ml".

411,52 : Le rapport Masse molaire des sulfates  $\text{SO}_4^{2-} \cdot 10^3$  / Masse molaire du  $\text{BaSO}_4$

## V.2. Dosage de baryum

### Principe

Le baryum est précipité sous forme de chromate de baryum et pesé sous cette forme.

Réactifs

- L'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 30%.
- Solution ammoniacal  $\text{NH}_4\text{OH}$  à 30%.
- Solution tampon à pH=4, 6 .
- Solution de chromate de potassium  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ .

### Matériels

- pH mètre.
- Agitateur.
- Système de filtration sous vide.
- Plaque chauffante.
- Verre fritté n°4.
- Balance analytique (Précision : 0.00001g)
- Dessiccateur.
- Pipette de 50 ml et de 10ml.
- Bêchers lavés à l'eau distillée et séchés dans l'étuve à 105 °C.
- Papier filtre plissé.

### Mode opératoire

- Pour une prise d'essai de 50ml, ajouter quelques gouttes de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et laisser bouillir sur une plaque chauffante jusqu'à le dégagement totale de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Ajouter quelques

gouttes d'ammoniaque et faire bouillir le mélange encore 2 min.

- Laisser refroidir la solution, puis la filtrer à travers du papier filtre plissé.

Le filtrat récupéré et réglé à un pH=4,6 avec une solution tampon ( $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) de pH=4,6, puis ajouter 10 ml de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ .

- Réchauffer la solution pendant 10 minutes sur une plaque chauffante.
- Refroidir et laisser reposer pendant 1 heure.
- Laver un verre fritté n°4 avec une solution diluée de HCl puis avec de l'eau distillée,
- sécher dans une étuve à 105 °C pendant 30 mn puis le mettre dans un dessiccateur pendant 20 mn pour enfin le peser, noter son poids vide  $P_1$ .
- Filtrer la solution à travers le verre fritté à l'aide du système de filtration.
- Laver plusieurs fois le bêcher avec une solution diluée de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  pour récupérer le maximum de dépôts.
- Mettre le verre fritté dans l'étuve pendant 30mn à 105°C, le mettre dans le dessiccateur pendant 20 mn pour refroidir puis le peser, noter le poids  $P_2$

### Expression des résultats

$$\text{Teneur en } \text{Ba}^{2+} \text{ (mg/l)} = \frac{\Delta P \cdot 10^3 \cdot 542,13}{\text{PE}}$$

$$\Delta P \cdot 10^3 =$$

$(P_2 - P_1)$ : Poids du  $\text{BaCrO}_4$  exprimé en mg

PE : Prise d'essai en ml.

$$542,13 = \frac{\text{Masse atomique du } \text{Ba}^{2+} \cdot 10^3}{\text{Masse molaire du } \text{BaCrO}_4}$$

## VI. Dosage de $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ et $\text{Sr}^{2+}$ par spectrophotométrie à flamme

### Matériels

- Spectrophotomètre par flamme.

### Mode opératoire

- On prépare des solutions étalons de (0, 2, 4, 6, 8, 10 ppm) à partir d'une solution mère de 1000ppm.
- On fait passer ces étalons par l'appareil, une lecture est obtenue sous forme digitale.
- On fait analyser notre échantillon (l'eau d'injection, l'eau de gisement).
- On trace la courbe d'étalonnage de l'absorbance en fonction de la concentration  $D=f(C)$ .

On détermine celle-ci de l'élément à doser.

## VII. Étude de l'incompatibilité des eaux dans les conditions de surface

### Principe

La connaissance des compositions des eaux à étudier au départ est indispensable pour prévoir la précipitation des sels qui doivent se précipiter dans les conditions d'études.

### Matériels

- Papier Filtres sans cendres.
- Plaques d'agitation multipostes (9 postes).
- Barreaux magnétiques.
- Four.
- Bêchers de 250 ml préalablement lavés, rincé à l'eau distillée est sécher dans l'étuve à 105°C.
- Balance analytique (précision de 0.0001 g).
- Pipette de 10, 20 et 50 ml.

### Mode opératoire

- Disposer 9 bêchers étiquetés sur la plaque d'agitation multiple.
- En utilisant les pipettes adéquates, mettre dans les bêchers de premier au dernier l'eau de gisement : 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 ml et les mettre en agitation sur l'agitateur multiposte.
- Ajouter dans ces bêchers du premier à dernier l'eau d'injection (90, 80, 70, 60, 50, 40, 30, 20, 10ml)

- Laisser les bêchers en agitation continues pendant une heure puis laisser reposer pendant 1 h.
- Filtrer chaque solution obtenue à travers un filtre sans cendres en utilisant le dispositif de filtration, et on verse de l'acide HCl dans le filtre pour oxydier le fer.
- Mettre les filtres contenant le précipité dans les creusets en platine préalablement lavés à l'acide chlorhydrique rincés à l'eau distillée, mis au four à 850°C pendant 20mn, refroidir dans un dessiccateur Pendant 20mn puis peser. Noter  $P_1$ . (poids des creusets vide).
- Calciner le précipité à 850°C pendant 30mn.
- Retirer au four, laisser reposer dans le dessiccateur pendant 20mn puis peser. Noter  $P_2$  (poids des creusets pleins).
- Déduire le taux critique de déposition, taux de mélange ou on a obtenue le maximum de dépôts.
- Analyser le filtrat afin de déterminer la teneur en  $SO_4^{2-}$  et  $Ba^{2+}$  non réagit selon les modes opératoires.
- Déterminer  $Ca^{2+}$  par complexométrie.
- Déterminer  $SO_4^{2-}$  et  $Ba^{2+}$  par gravimétrie.
- Expression des résultats
- Masse de dépôt (g) =  $P_1 - P_2$
- $P_1$  : Masse de creuset vide.
- $P_2$  : Masse de creuset plein.

## VIII. Test des inhibiteurs de dépôts dans les conditions ambiantes

### Mode opératoire

- Les inhibiteurs de dépôts sont testés sur le taux critique de mélange (eau d'injection/eau de gisement). A ce taux de mélange la précipitation des dépôts est maximale.

Préparer une série des bêchers contenant l'eau d'injection (la quantité dépend de taux critique).

- Ajouter à cette eau des doses de produit (0, 10, 25, 50, 75, 100 ppm) en utilisant une micro seringue puis mettre en agitation.
- Ajouter l'ensemble dans des béchers qui contiennent l'eau de gisement (la quantité dépend de taux critique).
- Laisser les solutions obtenues en agitation continue pendant 1, 3, 6, 24 heures.
- Mesurer la turbidité de solution à l'aide d'un turbidimètre (HACH 2100N turbidimètre) après 1, 3, 6, 24 heures.
- Calculer l'efficacité de produit aux différentes concentrations (après 1, 3, 6, 24 heures).
- Déduire la dose optimale du produit anti-dépôts : dose utilisée pour obtenir la meilleure efficacité.
- Laisser en agitation les solutions pendant 24 heures.
- Filtrer chaque solution obtenue à travers un filtre sans cendres en utilisant le dispositif de filtration, on verse de l'acide HCl dans le filtre pour oxydé le fer et en ajoute l'eau distillée tiède.
- Mettre les filtres contenant le précipité dans les creusets en platine préalablement lavés à l'acide chlorhydrique rincés à l'eau distillée, mis au four à 850°C pendant 20mn, refroidir dans un dessiccateur pendant 20mn puis peser. Noter P<sub>1</sub> (poids des creusets vide).
- Calciner le précipité à 850°C pendant 30mn.
- Retirer au four, laisser reposer dans le dessiccateur pendant 20mn puis peser.

Noter P<sub>2</sub> (poids des creusets pleins).

### Expression des résultats

$$EI \% = \frac{T_0 - T_1}{T_0} \cdot 100$$

EI : Efficacité d'inhibiteur en%

T<sub>1</sub> : Turbidité de la solution en présence de produit anti-dépôt exprimée en NTU.

T<sub>0</sub> : Turbidité de la solution en absence de l'inhibiteur de dépôt (essai à blanc) exprimée en NTU.

$$EI \% = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100$$

m<sub>1</sub> : Masse de dépôt en présence de produit anti-dépôt exprimée en gramme.

m<sub>0</sub> : Masse de dépôt en absence de produit anti-dépôt (la masse de l'essai à blanc) exprimée en gramme.

## IX. Extrait sec

### Principe

Il caractérise la quantité totale des sels dissous, il a pour but de transformer tous les ions présents dans la solution en fluorures non hydrosopiques évitant ainsi une erreur importante due à l'hydratation des sels pendant la mesure.

### Réactifs

- Florure de sodium NaF.

### Matériels

- Pipette de 10 à 20 ml.
- Etuve réglé à 105°C.
- Capsule anti-grimpante.
- Balance analytique (Précision : 0.00001g).
- Dessiccateur.

### Mode opératoire

- Introduire une pincée de fluorure de sodium NAF dans une capsule anti-grimpante.
- Introduire la capsule dans l'étuve et sécher à 105°C pendant une heure.
- Refroidir la capsule au dessiccateur puis la peser, soit P1 le poids de la capsule + NAF.
- Prélever une prise d'essai de 10 ou 20 ml d'eau à analyser et

l'introduire dans la capsule.

- Agiter avec précaution pour faire dissoudre le fluorure de sodium.
- Faire sécher à l'étuve jusqu'à évaporation complète de l'eau. Maintenir à l'étuve pendant 20 à 30 mn, après constat d'évaporation totale.
- Refroidir au dessiccateur puis peser. Soit  $P_2$ , le poids de la capsule avec NAF avec résidu sec.

**Expression des résultats :** L'extrait sec ou le résidu sec exprimé en mg/l :

$$\text{Extrait sec (mg/l)} = \frac{P_2 - P_1 \cdot 10^3}{PE}$$

$P_1$  : Poids en mg de la capsule + NaF .

$P_2$  : Poids en mg de la capsule + NaF+ résidu sec.

PE : Prise d'essai d'eau à analyser en "ml".

## X. Les matières en suspension

Il s'agit de matière qui ne sont pas ni solubilisées ni colloïdales. On peut considères qu'ils représentent un intermédiaire entre les particules minérales du type sable ou poussières de charbon et les particules minérales de type mucilagineuse

Elles comportent des matières organiques et des matières minérales. Deux techniques sont actuellement utilisées pour le dosage des matières en suspension

- Séparation par filtration (filtres en papiers membranes filtrantes)
- Centrifugation : les teneurs en matières en suspension sont obtenues après séchage à 105°C d'un volume connu d'échantillon

### Principe

On extrait les matières en suspension par filtration ou centrifugation. Cet extrait est ensuite séché et pesé. Les matières volatiles sont déterminées en calcinant le résidu sec dans le four

### Réactifs

- Eaux à analyser.
- Eau distillée.

### Matériels

- Une pince .
- Une balance analytique.
- Éprouvette .
- Étuve .
- Dessiccateur
- Papier filtre .
- Fiole à vide .

### Mode opératoire

Par filtration :

- Dans un entonnoir de filtration, placer un papier filtre préalablement séché à 105°C.
- filtrer en suite un volume d'eau à analyser.
- Retirer alors le papier filtre et le place dans une étuve à 105°C pendant deux heures.
- Pesé en suite le papier filtre.

**Expression des résultats :**

$$\text{MES (mg/l)} = \frac{M_2 - M_1}{V} \cdot 1000$$

$M_2$  : Masse sèche du filtre et du gâteau

$M_1$ : Masse de filtre seul

V : Volume filtré