

تبيعشلا تيط ارقم دلا تيرنازجا تيروهمجلا

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

يملعلا ثحبلواو يناعلا ميلعتلا قرارو

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA BOUMERDES
DEPARTEMENT DE GENIE DE L'ENVIRONNEMENT



*En vue de l'obtention du diplôme
De MASTER en GÉNIE DE L'ENVIRONNEMENT*

Option : Traitement des eaux

Thème

**Prétraitement des eaux d'injection nécessitant un
chauffage dans le but de prévenir les problèmes
de dépôt de carbonate de calcium**

Soutenu le : 01/07/2017

par : ALLALOU Sara
MADENE Houria

Jury de soutenance :

A.R. YEDDOU	MCA	UMBB
A. ASELAH	MCB	UMBB
F. BOUMECHHOUR	MCB	UMBB
H. BALLOUL	MAA	UMBB

Année universitaire 2016/2017

Remerciement

En premier lieu nous remercions DIEU le tout puissant, Le réacteur, qui nous a facilité le chemin, et nous a donné la persévérance pour réaliser ce modeste travail pour la deuxième fois louange à DIEU.

Nous tenons à remercier énormément la promotrice M^{me} F.BOUMECHHOUR qui nous a aidés et orientés sur le bon chemin à la réalisation de cette recherche. Ainsi que tous les enseignants de
TRAITEMENT DE EAUX.

Nos sincères remerciements à notre encadreur Mr NIMOUR KAMEL qui n'a réservé aucun effort pour que ce travail voie le jour. Nos sincères reconnaissances et respectueuses gratitude.

Nos sincères remerciements A tous les membres de laboratoire traitement des fluides : M^{me} BOUBEKRI RACHIDA, Mr HAMITOUCHE SELIMANE, Mr DJEBLI HOUCINE, Mr SOFIANE MEDDAH, M^{me} AMINA Ainsi que le chef de département M^{me} BAYA SAADI.

Nos profondes gratitude aux membres du jury.

Nos remercies tous ceux qui nous ont aidés pour mener à bien ce travail.

Dédicaces

Je tiens à dédier ce modeste travail à :

La source de ma naissance, à ceux qui ont veillé sur moi depuis mon enfance jusqu'à ce jour, à ceux qui m'ont pas cessé de m'encourager et de me soutenir, ma mère et mon père que Dieux les protège et les bénisse.

Mes très chères sœurs : Khadidja , Asma ,

Mes très chers frères : Younes, Abderrahime .

A mes très chers neveux : Anes , Tamime .

Mes grands parents que dieux les protège

Ma chère belle sœur Amina et ma très chère tante Zoulikha.

Mes cousines Khadidja et Fouzia.

Mes oncles et tante et tous mes cousins et cousines.

Mon binôme : Houria

Mes très chères copines : Amira , Amira , , Serine , Maroua.

A tous mes amis (es) sans exception.

Sara



Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

Ma très chère mère, en reconnaissance de son amour
sans limite.

Mon adorable père en témoignage de tous ce qu'il a fait
pour moi.

A mes chers et adorables frères : rabah et rayan

A mes très chères sœurs : Houda , Manar

A Mon fiancé : Salah eddine et sa famille

A mes cousines : imane , fella, asma, lynda.

A toute ma famille sans exception

A mon binôme sara

A tous ceux et celles qui sont chères à mon coeur.

Mes amies :amira , amira, serine ,yasmine.

Ma promotion 2017, en particulier le groupe MTE15 et
MGEV

Houria



Introduction.....	01
Chapitre I : GENERALITE SUR LES EAUX	02
I.1.Définition de l'eau	03
I.2.les différentes types des eaux naturelles.....	03
I.2.1.les eaux souterraines	03
I.2.2. les eaux de surface	05
I.2.3. les eaux de mer et eaux saumâtres	06
I.3. Généralité sur le pétrole	06
I.3.1. définition d'un gisement	06
I.3.2. la formation des gisements de pétrole	06
I.3.3. la récupération du pétrole	07
I.4. les eaux des champs pétrolières	07
I.4.1- les eaux de gisement	09
I.4.2. les eaux d'injection.....	09
I.4.3.Eau du maintien de pression	10
I.4.4.L'eau de lavage	10
Chapitre II : LA FORMATION DE DEPOT.	
Introduction	11
II.1 Dureté de l'eau	11
II .2.Système calco-carbonique	12
II.2.1 Mise en équations du système "CaCO ₃ -CO ₂ -H ₂ O"	13
II.2.2. Carbonate de calcium CaCO ₃	13
II.2.3. Les forme du CaCO ₃	13
II .3.Notions générales sur la précipitation	14
II.4.Dépôts des sels	14
II.4.1. Les dépôts rencontrés dans les champs pétroliers algériens	15
II.4.2.Les différents types des dépôts	15
II.4.2.1.Chlorure de sodium (Na Cl)	15
II.4.2.2.Carbonate de calcium (CaCO ₃)	15
II.4.2.3. Dépôts de sulfates	16
II.5.1.Conditions de formation des dépôts	19
II.5.2. Etapes de formation de dépôts	19

II.5.2.1 Sursaturation	19
II.5.2.2 Germination	19
II.5.2.3 Croissance cristalline	20
II.6. Les paramètre influençant sur les dépôts	21
II.6.1 Influence de la présence du CO_2	21
II.6.2. Influence du pH	21
II.6.3. Influence de température	21
II.6.4. Influence de la salinité	22
II.6.5. Influence de pression	22
II.7. Détection et suivi des dépôts	22
II.8. Conséquences liées aux dépôts de sel	22
II.9. Les inhibiteurs	23
II.9.1. Définition des inhibiteurs	23
II. 9.2 Domaine d'utilisation	23
II.9.3. Traitements par inhibiteurs	24
II.9.4. propriétés des inhibiteurs de dépôts	24
II.9.5. Mode d'action des inhibiteurs	25
II.9.5.1. Influence sur la période de germination.....	25
II.9.5.2. Influence sur la période de croissance.....	26
Chapitre III	27
III. Présentation de la sonatrach	27
III.1.Division technologie et développement D.T.D	27
III.2. Structure de la DTD	28
Chapitre IV :	29
Introduction	29
IV.1.Analyse chimique de l'eau	29
IV.2. Étude de formation de dépôt de carbonate de calcium.....	31
IV.3 Test d'efficacité des produits anti-dépôts de carbonate de calcium	34
IV.3.1 L'influence de la dose	34
IV.3.2.L'influence de la température	36
IV.3.3.L'influence de la salinité	38
IV.3.4.L'influence du pH	39
IV.3.5.L'influence de l'inhibiteur de corrosion sur l'efficacité de produit A et B	40
Conclusion	

Liste des figures

N° de la figure	Les titres	N° de page
Figure II.1.	Phénomène d'entartrage à l'intérieur des conduites	15
Figure II.2.	Dépôts de CaSO ₄ dans une pipe de pétrole	16
Figure II.3.	Dépôt de SrSO ₄	17
Figure II.4.	Cristaux du BaSO ₄	17
Figure II.5.	(a) dispersion des nucléus formées et (b) stabilisation des dépôts en croissance.	23
Figure II.6.	Evolution de TG en fonction de concentration	25
Figure IV.1.	Formation de dépôt de carbonate de calcium	31
Figure VI.2.	TH en fonction de l'évaporation contrôlée de l'eau (MDHA3)	33
Figure VI.3.	Etude de l'influence des doses des inhibiteurs A, B, C, et D sur la formation du dépôt de carbonate de calcium	34
Figure VI.4.	L'efficacité de l'inhibiteur A et B. (T= 80 °C, pH = 7.3)	35
Figure VI-5.	L'effet de la température sur l'efficacité des inhibiteurs A et B	36
Figure VI.6.	l'effet de la salinité sur l'efficacité des inhibiteurs A et B	37
Figure VI.7.	L'influence de pH sur l'efficacité des inhibiteurs A et B	38
Figure A	Mesure de TH des différentes doses des produits anti-dépôts	
Figure B	Dosage de Magnésium (Mg ²⁺)	54
Figure C	Dépôt de calcaire d'eau proviens de l'appareil d'eau distillée	57
Figure D	Un bouchage de canalisation par un dépôt de carbonate de calcium	57
Figure E	Image représente l'injection des inhibiteurs dans les tubes	58
Figure F	Image représente Le teste de l'effet des paramétrás sur l'efficacité des inhibiteurs	58

Liste des tableaux :

N° de la figure	Les titres	N° de page
Tableau VI.1.	Analyse de l'eau d'injection (MDHA3).....	29
Tableau (VI.2).	Les résultats des analyses la formation de dépôt de carbonate de calcium.....	32
Tableau (VI-3).	L'effet de l'inhibiteur de corrosion sur l'efficacité de l'inhibiteur anti-dépôt.....	39
Tableau A	résultat de test d'efficacité d'anti-dépôt A.....	55
Tableau B	résultat de test d'efficacité d'anti-dépôt B.....	55
Tableau C	résultat de test d'efficacité d'anti-dépôt C.....	56
Tableau D	résultat de test d'efficacité d'anti-dépôt D.....	56

Introduction générale :

Dans l'industrie pétrolière, l'eau est vitale pour la production et le traitement du pétrole, les usages majeurs de l'eau dans la production sont le lavage des puits et récupération secondaire (maintien de pression).

Avec le vieillissement des gisements d'huile, les forces de compression et celle des couches géologiques, deviennent insuffisantes pour faire jaillir le pétrole en surface. C'est pourquoi est apparue la nécessité de l'énergie dans les gisements, afin d'améliorer le taux de production. Les premiers procédés utilisés sont l'injection d'eau ou de gaz.

L'eau d'injection est utilisée dans la récupération du pétrole, il peut être exploité à partir de diverses sources. Les rivières et les lacs sont souvent mis à contribution. Parfois il s'agit d'eau usée provenant d'agglomération voisine, mais généralement on emploie dans ce genre d'opération, les eaux des puits spécialement puisés à cet effet.

Malheureusement, dans bien des cas, il ya le problème de dépôt qui se forme aux cours de l'exploitation représentant une véritable calamité contre laquelle les producteurs de pétrole luttent depuis des décennies, sans trop de succès.

Dans ce contexte, nous avons opté d'étudier le problème de dépôt de sel, de carbonate de calcium au niveau de Hassi Massoud. Pour cela, nous avons étudié l'efficacité de 4 inhibiteurs utilisée par le centre de recherche à travers de la variation de leur concentration, ainsi que l'influence de différents paramètres sur la formation de dépôt.

Introduction

Dans le cadre de la consommation d'eau à usage domestique, nous pensons souvent à la qualité de l'eau en termes de goût, de pureté et d'odeur et fonction d'autres propriétés qui déterminent si l'eau est potable.

Pour autres utilisation, différentes propriétés peuvent être importantes. La plupart de ces propriétés dépendent des sortes de substances qui sont dissoutes ou en suspension dans l'eau. L'eau pour la plupart des utilisateurs industriels, par exemple, ne doit pas être corrosive et ne doit pas contenir de matières dissoutes qui pourraient former un précipité sur les surface de la machinerie et du matériel, l'eau pure est insipide et indore. Une molécule d'eau contient seulement deux atomes d'hydrogène et un atome d'oxygène (H₂O). On ne trouve jamais l'eau à l'état pur dans la nature.

L'eau souterraine et les eaux de surface peuvent contenir de nombreux constituant, notamment des micro-organismes, des gaz et des matières organiques et inorganiques.

La nature chimique de l'eau évolue continuellement au cours de sa circulation dans le cycle hydrologique. Les types de constituants chimiques trouvés dans l'eau souterraine dépendent en partie de la chimie des précipitations et de l'eau d'alimentation.

Les réserves d'eau naturelle disponibles sont constituées essentiellement : des eaux souterraines (infiltration, nappes), des eaux de surface retenues ou en écoulement (barrage, lacs, rivières) et des eaux de mer [1].

I.1. Définition de l'eau :

Eau composé hydrogène-oxygène de formule, plus particulièrement à l'état liquide outre, l'eau libre à la surface de la terre et la glace des glaciers, l'eau est composante majeure de l'atmosphère et des organismes vivants, dont elle constitue de 50 à 90% du poids indispensable à la vie, catalyseur de nombreuses réactions chimiques, c'est également le principal agent d'érosion et de sédimentation et donc un facteur déterminant de la formation [2].

I.2. les différents types des eaux naturelles :

I.2.1. les eaux souterraines :

- **L'origine :**

Les eaux souterraines proviennent de l'infiltration des eaux de pluies dans le sol ; celles-ci s'insinuent par gravité dans les pores, les microfissures et les fissures des roches, humidifiant dans des couches de plus en plus profondes, jusqu'à rencontrer une couche imperméable. Là, elles s'accumulent, remplissent le moindre vide, saturant d'humidité le sous-sol et formant ainsi, un réservoir d'eau souterraine appelé aquifère.

La nappe chemine en sous-sol sur la couche imperméable, en suivant les pentes, parfois pendant les dizaines, voire des centaines de kilomètres, avant de ressortir à l'air libre en alimentant une source ou un cours d'eau. Les nappes souterraines constituent ainsi presque le tiers du débit total de tous les cours d'eau de la planète, soit environ 12000 kilomètres cubes d'eau par an.

- **Différents types de nappes :**

Selon les conditions géologiques, on peut distinguer différents types de nappes.

- **A-nappe active (ou nappe libre) :**

C'est une nappe due à la succession d'une couche imperméable surmontée d'une roche-magasin. Elle est alimentée directement par l'infiltration des eaux de ruissellement. Le niveau de cette nappe fluctue en fonction de la quantité d'eau retenue.

- **B- nappe captive :**

Ce type de nappe est dû à l'enfoncement d'une roche-magasin par suite de la pente des couches géologiques. Ces nappes sont exploitées par des forages profonds jusque 600 et même 1000 m. toutefois la nappe captive peut être alimentée en certains points là où le terrain aquifère affleure à la surface du sol ou vient se perdre dans une couche perméable.

C-nappe alluviale :

Les plaines alluvionnaires sont souvent formées de matériaux détritiques, c'est-à-dire de débris, très poreux et gorgés d'eau. Il ya là une réserve importante à exploiter et qui presque toujours entretenue par le débit des rivières ainsi que par les précipitations et éventuellement la nappe des coteaux. Au voisinage de la mer, la nappe peut recevoir d'eau salée.

D-nappe phréatique :

Lorsque le fond imperméable est pratiquement horizontal et peut profond, il existe une nappe dite phréatique dans laquelle on peut creuser des puits. Le niveau piézométrique de la nappe phréatique a toujours tendance à suivre régulièrement les variations de la pluviosité. En période de sécheresse, les puits se tarissent.

- **Caractéristique générale :**

La nature géologique du terrain a une influence déterminante sur la composition chimique de l'eau retenue. A tout instant, l'eau est en contact avec les sols dans lequel elle stagne ou circule : il s'établit un équilibre entre la composition du terrain et celle de l'eau. Les eaux circulant dans un sous-sol sablonneux ou granitique sont acides et peut minéralisées. Les eaux circulant dans des sols calcaires sont bicarbonatées calciques et présentent souvent une dureté élevée.

Les principales caractéristiques des eaux souterraines sont : une turbidité faible, une température et une composition chimique constantes et une absence totale d'oxygène.

Les eaux souterraines de circulation peuvent avoir de grandes variations de composition avec l'apparition de polluants et de divers contaminants.

Puisque l'eau souterraine coule à travers aquifère, elle est naturellement filtrée. Cette filtration combinée à une période de séjour souterrain, signifie que l'eau souterraine est ordinairement exempte de microorganismes pathogènes [3].

- **Potabilité :**

Les eaux souterraines ont, pendant longtemps, été synonymes « d'eaux propres) répandant naturellement aux normes de potabilité. Elles peuvent contenir des concentrations dépassant largement les normes de potabilité. Ceci est dû à la composition du sol [3].

I.2.2. Les eaux de surface :

Ce terme englobe toutes les eaux circulantes ou stockées à la surface des continents.

- **Origine :**

Elles ont pour origine, soit des nappes profondes dont l'immergent constitue : une source de ruisseaux et de rivière ; soit les eaux de ruissellement et des précipitations.

Ces eaux se rassemblent en cour d'eau, caractérisés par une surface de contact eau-atmosphère. Toujours en mouvement et une vitesse de circulation appréciable, elles peuvent se trouver stockées en réserves naturelles (lac) ou artificielles (retenues et barrages), caractérisés par une surface d'échange eau-atmosphères quasiment immobile, une profondeur qui peut être importante et un temps de séjour appréciable [3].

- **Caractéristiques générales :**

La composition chimique des eaux de surface dépend de la nature de terrains traversés par l'eau dans l'ensemble des bassins versants, au cours de son cheminement, l'eau dissout les différents éléments constitutifs des terrains par échange à la surface eau-atmosphère ; ces eaux se charge en gaz dissous (oxygène, azote, gaz carbonique).

En outre, ces eaux de concentration importante en matières en suspension, tout au moins pour les eaux courantes.

Les matières en suspension sont très diverses, allant des particules colloïdales aux éléments figurés entraînés par les rivières en cas d'augmentation importante du débit, dans le cas des eaux de barrage, le temps de séjour provoque une décantation naturelle des matières les plus grossières : la turbidité résiduelle est alors colloïdale.

Ces eaux sont caractérisées par :

- la présence de matières organiques d'origine naturelle provenant de métabolisme, puis de la décomposition des organismes végétaux ou animaux vivant à la surface du bassin versant ou dans la rivière et décomposent après la mort (végétaux, animaux ...).
- la présence de plancton : les eaux de surface sont parfois le siège d'un développement important de phytoplancton (algues...) et zooplancton [3].

Une présence générale de gaz dissous, en particulier l'oxygène et une pollution organique conduisant souvent à l'eutrophisation des eaux.

Les caractéristiques de ces eaux de surface sont également en fonction des variations de température journalières (différences de température, d'ensoleillement) et/ou saisonnières et de variations climatiques (température fonte des neiges), qui peuvent être aléatoires/pluies soudaines, orage, pollutions accidentelles.

Contrairement aux eaux de surface, la qualité naturelle des eaux souterraines est caractérisée par les points suivants :

- Pour toute source donnée, sa qualité, sa température et ses paramètres sont moins variable dans le temps.
- Dans la nature l'échelle de valeur de paramètres de l'eau souterraine est beaucoup plus grande que les eaux de surface.
- En tout lieu donné, l'eau souterraine tend à être plus saline que les eaux de surface.

- **Potabilité :**

Les eaux de surface sont rarement potables sans aucun traitement. Elles sont généralement polluées bactériologiquement.

De plus elles peuvent présenter une pollution à différent origine :

- D'origine industrielle : les rejets industriels.
- D'origine urbaine : les déchets urbains.

I.2.3. Les eaux de mer et eaux saumâtres :

La Salinité observée dans les différents océans ou mers résulte d'un équilibre entre évaporation, pluies et apports des fleuves (salinité faible) d'une part et d'échanges d'eau avec les autres mers ou océans auxquels ils sont reliés d'autre part.

I.3. Généralité sur le pétrole :

Le pétrole brut est un liquide noir, quelquefois à reflets verdâtre, il est généralement plus léger que l'eau. Suivant son origine, le pétrole est plus au moins fluide, son odeur est habituellement forte et caractéristique.

C'est un mélange complexe d'hydrocarbure liquide ou gazeux. Il renferme également en petite quantités des composés organiques oxygénés, azotés et soufrés, ainsi que des métaux chimiquement liés à des molécules organiques. Il est associé dans ses gisements à de l'eau salée.

I.3.1. Définition d'un gisement :

Un gisement est formé d'un ou plusieurs réservoirs rocheux souterrains contenant des hydrocarbures liquides et/ou gazeux ; et origine sédimentaire à de très rares exceptions près. La roche réservoir est poreuse et perméables, sa structure est limitée par des barrières imperméables, qui piègent les hydrocarbures [4]

I.3.2. La formation des gisements de pétrole :

Le pétrole a tendance à « migrer » jusqu'à ce qu'il rencontre un « piège » ce dernier comporte : une couche poreuse dans laquelle s'est accumulé le pétrole, c'est ce que l'on appelle la « roche magasin » ou « roche réservoir ». Au-dessus de cette « roche magasin », une couche

suffisamment imperméable pour empêcher le pétrole de migrer vers la surface est appelée la « couverture » du gisement.

I.3.3. La récupération du pétrole :

A- la récupération primaire :

Au premier temps le pétrole brut est produit par phases successive de manière éruptive dont la force est due à la forte compression de gaz émanant des réservoirs associés à la pression naturelle exercée par les différentes couches géologiques. Ces conditions au début, sont largement suffisantes pour faire jaillir le pétrole en surface [5].

B- la récupération secondaire :

Intervient quand la pression étant faible lors de la déplétion de la première phase on essaie de pomper d'huile soit en injectant de l'eau soit de gaz naturel sous pression à ce stade 40 % de volume initial est ainsi soutiré.

c- la récupération tertiaire :

Consiste à améliorer le balayage par l'eau. Malheureusement, dans bien des cas l'eau en place dans le gisement est incompatible avec l'eau d'injection, ce qui pose énormément de problèmes tels que la formation des dépôts minéraux [6].

I.4. Les eaux des champs pétrolières :

L'eau est au cœur de la plupart des activités industrielles. Elle est en effet utilisée dans les nombreux processus industriels.

Dans l'industrie pétrolière, l'eau est vitale pour la production et le traitement du pétrole, d'où l'utilisation de diverses sources d'eau tels que les eaux souterraines qu'on divise en deux types.

- Les eaux de gisement.
- Les eaux d'injection.
- les eaux de maintien pression.
- Les eaux de lavage.

I.4.1- les eaux de gisement :

L'eau de gisement accompagne le pétrole brut dans le gisement producteur, cette eau de gisement ou de formation peut provenir soit de l'aquifères qui se trouve à la base des gisements pétrolifères, soit de la roche magasin elle-même.

Cette eau est généralement très chargée en sels jusqu'à sursaturation. Le sel prédominant est le chlorure de sodium, mais il est toujours accompagné de quantités variables de sels de calcium, potassium, magnésium, baryum, strontium, sous forme de sulfates, de carbonates, bicarbonates et chlorures [7].

✓ Caractéristiques des eaux de gisement :

Les caractéristiques les plus importantes sont :

A. Composition :

Celle-ci intéresse le géologue et le spécialiste de gisement pour établir un modèle de gisement : s'il y a plusieurs compositions. Ils peuvent y avoir plusieurs aquifères et dans le cas d'injection d'eau, il faudra étudier la compatibilité avec l'eau d'injection.

B. Compressibilité :

Le coefficient de compressibilité isotherme de l'eau et de l'ordre de

$$C_w = 0.5 \cdot 10^{-4} (\text{bar})^{-1}$$

C'est cette propriété qui permet à l'eau d'un aquifère de drainer un gisement par sa détente, compte tenu de l'extension souvent importante de l'aquifère par rapport à la taille du gisement.

C. Viscosité :

Elle est déterminée au laboratoire ou par sa valeur et de l'ordre de :

$$U_w = 0.3 \text{ à } 0.7 \text{ Cp } (3 \cdot 10^{-4} \text{ à } 7 \cdot 10^{-4} \text{ pas})$$

D. Eaux est hydrocarbures :

Les eaux de gisement peuvent amener des difficultés d'exploitation :

- ✓ Avec huile : problème d'émulsion
- ✓ Avec le gaz : celui-ci étant dans le gisement en présence d'eau, en saturé la production provoque une condensation ; il ya alors des risques de formation d'hydrocarbures, des gaz avec le méthane, l'éthane, le propane, les butanes, le CO₂, et peuvent boucher lors conduites en surface [7].

• Les types d'eaux de gisement :

Il existe différent type d'eaux de gisement :

A) Eaux de formation :

Elles sont communément attribuées à l'aquifère du gisement et accompagnant la mise une place hydrocarbures. Elles sont variées et classées suivant l'élément chimique dominant qu'elles renferment.

B) Eaux industrielles :

Ce sont des eaux que l'on retrouve dans les petites espaces entre les minuscules grains d'une roche. Elles sont de deux types.

- **Cynégétique** : formée au même moment que la roche mère.
- **Epigénétique** : génère par infiltration dans la roche.

C) Eaux connées :

Une eau connée est donc une eau fossile qui est restée sans contact avec l'atmosphère durant une grande partie d'une période géologique, le fait de dire qu'une eau est née avec la formation de la roche mère [8].

D) Eaux de condensation :

Elles correspondent à la fraction d'eau en phase vapeur accompagnant les fluides de gisement. Elles sont théoriquement moins chargées en élément relativement faible.

I.4.2. Les eaux d'injection (water flood) :

C'est le procédé le plus ancien, et encore le plus employé. Son but est d'augmenter la récupération du pétrole, mais aussi d'accélérer la production, ou plus précisément de diminuer son déclin. Le moyen utilisé est souvent un maintien de pression.

L'injection peut être soit du type réparti dans la zone à l'huile, soit du type périphérique dans un aquifère existant.

Avec une injection d'eau, le rapport de mobilité M est souvent favorable pour une huile légère (viscosité de l'huile faible) et pas trop défavorable pour une plus lourde efficacité c'est-à-dire la récupération, sera donc élevée ou moyenne.

Quant aux sources en eau, il s'agit le plus souvent de couches aquifères situées à faible profondeur (lac, rivières).

L'injection de l'eau est favorable pour le gisement hétérogène dont est mouillable à l'eau, ce qui est souvent le cas, sauf pour certains réservoirs carbonatés. Par ailleurs, il faut que l'eau soit injectable : perméabilité suffisante et compatibilité avec l'eau du gisement en effet, mélange d'eau d'injectée avec l'eau en place peut provoquer des précipitations inscristallines ($BaSO_4$) qui bouche le puits [4].

I.4.3. Eau maintien pression :

Elle est utilisée comme moyen de production pétrolière lorsque la pression statique absolue en tête de puits diminue rapidement au cours de l'exploitation d'un gisement et d'une récupération d'huile en place n'atteindra qu'un très faible pourcentage des réserves estimées, si on n'a pas recours à un procédé artificiel, permettant supplées à l'insuffisance de drainage naturel [4].

I.4.4. L'eau de lavage :

Elle est généralement injectée à la base du « tubing » en vue de nettoyer de temps à autre les puits et dissoudre les dépôts de sel « chlorure de sodium (NaCl) » qui s'y trouvent. Le NaCl est le sel le moins gênant pour le producteur, l'injection d'eau douce suffit pour dissoudre les dépôts formés [9].

Les eaux naturelles, en particulier dans le sud algérien très chargées en sels, ont une dureté très élevée. Elles sont le siège d'une précipitation importante de CaCO_3 , dans les conduites d'adduction. La formation de dépôts de tartre, constitué essentiellement de carbonate de calcium, est un problème majeur dans les installations industrielles ou domestiques, alimentées en eaux naturelles ou de distribution.

Lors de la production du pétrole se produisent d'importantes chutes de pressions et de températures entraînant l'évaporation d'une partie du pétrole et de l'eau, ce qui provoque la cristallisation des paraffines et des sels minéraux, qui s'accrochent sur les tuyaux de production et s'empilent, causant peu à peu le bouchage des canalisations et des zones, comme : les vannes, les pompes, etc. Ces dépôts représentent un véritable problème contre lequel les producteurs du pétrole luttent depuis plusieurs décennies avec plus ou moins de succès.

II.1 Dureté de l'eau :

Une eau est plus ou moins minéralisée. Théoriquement, c'est-à-dire si l'on exclut les phénomènes liés à la pollution, l'eau de pluie est presque chimiquement pure et totalement déminéralisée. Par contre, au fur et à mesure qu'elles ruissellent, c'est-à-dire qu'elles effectuent leur trajet sur terre et à travers des roches, les eaux se chargent de divers minéraux, notamment des composés de calcium et de magnésium. Il est à noter qu'une eau totalement déminéralisée serait impropre à notre aquarium : le calcium, élément constituant essentiel du calcaire, est utile pour la formation du squelette des poissons, de la carapace des crustacés, et de la coquille des mollusques ; quant au magnésium, qui entre dans la composition de la chlorophylle, c'est un élément essentiel de la vie des plantes. Pour définir la concentration de ces éléments dans la composition d'une eau, on emploie le concept de dureté.

Le titre hydrotimétrique : ou dureté de l'eau¹, est l'indicateur de la minéralisation de l'eau. Elle est surtout due aux ions calcium et magnésium.

La dureté s'exprime en ppm (ou mg/L) de CaCO_3 ou en degrés français (symbole °f ou °fH) en France (à ne pas confondre avec le symbole °f, Un degré français correspond à $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, soit 4 mg de calcium ou 2,4 mg de magnésium par litre d'eau.[10]

II-1-1. Dureté totale

On appelle dureté totale la concentration des ions calcium (Ca^{++}) et magnésium (Mg^{++}) contenus dans une solution d'eau : plus cette concentration est forte, plus l'eau est dure ; au contraire plus cette concentration est faible, plus l'eau est douce. La grille présentée ci-dessous permet de qualifier les eaux selon leur degré de dureté.

- **Distinction entre dureté temporaire et dureté permanente**

La dureté totale se divise en dureté temporaire et en dureté permanente.

Sous l'effet de la chaleur, et de manière plus systématique lorsque l'on mène de l'eau à ébullition, une partie du calcaire contenu dans cette eau précipite et se dépose. Ainsi, si l'on mesure la dureté d'une eau avant et après ébullition, on obtient des résultats différents. Cela nous permet de distinguer deux types de dureté, qui composent la dureté totale :

- La dureté temporaire : celle qui disparaît lors de l'ébullition.
- La dureté permanente : celle qui subsiste suite à l'ébullition.

II-1-1-1. Dureté temporaire :

La dureté temporaire, qui disparaît au moment de l'ébullition, appelée aussi dureté carbonatée (KH), ou encore Tac pour Titre Alcalimétrique Complet, correspond uniquement aux carbonates et bicarbonates de calcium et de magnésium ; elle ne prend pas en compte les sulfates de calcium et de magnésium.

Dureté temporaire = Dureté carbonatée = TAC = KH = Somme des carbonates et bicarbonates.

Et nous verrons par la suite (dans le paragraphe concernant le pH) que les carbonates et bicarbonates jouent, à plus d'un titre, un rôle primordial dans nos aquariums.

II-1-1-2. Dureté permanente :

La dureté permanente, qui persiste après l'ébullition, est donc la dureté non carbonatée : cela signifie qu'elle ne prend pas en compte les carbonates et bicarbonates de calcium et de magnésium ; elle correspond notamment aux sulfates de calcium et de magnésium.

Dureté permanente = Dureté Totale - Titre Alcalimétrique complet = TH – TAC. [10]

II .2. Système calco-carbonique :

Les eaux naturelles contiennent différents éléments chimiques dissous, du fait de leur cheminement dans le sol et au contact de l'atmosphère ; parmi ces éléments nous citons :

- Des cations tels que : Ca^{+2} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} ...
- Des gaz dissous, essentiellement CO_2 et O_2
- Des acides humiques comme matière organique
- Des anions tels que Cl^- ; SO_4^{-2} ; CO_3^{-2} etc....

Certains des ces éléments sont susceptibles de réagir entre eux au sein d'un système appelé système calco-carbonique [11].

La réaction de base, qui illustre toutes ces possibilités de réactions, peut s'écrire :



Le CO_2 , en présence d'une phase gazeuse (atmosphère ou rhizosphère), peut se dissoudre dans l'eau. Après hydratation et ionisation, le CO_2 donne lieu à un produit acide qui permet l'attaque du CaCO_3 présent dans toutes les roches sédimentaires. Celui ci se dissout et passe en solution sous forme d'hydrogénocarbonate beaucoup plus soluble que le carbonate. Cette transformation, qui correspond au sens (1) de la réaction (R.1), est celle qui correspond au processus de solubilisation des roches sédimentaires dans le sol quand l'eau est au contact de

la rhizosphère riche en CO_2 . Si par la suite cette eau perd du CO_2 , par dégazage et/ou échauffement, la réaction peut être déplacée dans le sens (2) et donner lieu à une précipitation de CaCO_3 qui, s'il adhère aux parois, va constituer le tartre. Dans le cas des eaux douces superficielles, le carbonate de calcium sera toujours le constituant majeur du tartre déposé.

II.2.1 Mise en équations du système “ $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ”

Tous les processus d'entartrage par CaCO_3 quelles qu'en soient les causes immédiates débouchent directement ou indirectement sur la réaction R.1. L'échange de CO_2 entre la phase liquide et la phase gazeuse est le principal moteur de tout entartrage. Si on veut décrire correctement les équilibres et les cinétiques d'évolution de ce système, il est donc essentiel de le considérer comme un système polyphasique faisant intervenir trois phases simultanément en présence :

- Une phase gazeuse constituant l'issu principal de CO_2 .
- Une phase liquide où se déroulent toutes les réactions chimiques.
- Une phase solide constituée par le dépôt en cours de formation lorsque les eaux conduisent à l'entartrage.

L'existence simultanée de trois phases implique l'existence de 2 interfaces où se situent les résistances de transfert principales conditionnant les cinétiques Limitantes et la vitesse d'évolution globale du système. La recherche des conditions d'équilibre thermodynamique de système $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ est un problème classique mettant en considération 7 inconnues indépendantes, qui vont être présentés par la suite avec leurs relations d'équilibre. Lorsque la température et la variété allotropique de CaCO_3 , vis à vis de laquelle ces équilibres sont exprimés sont fixées, on dispose de 6 équations reliant ces différentes inconnues lorsque les divers équilibres sont réalisés.

II.2.2. Carbonate de calcium CaCO_3 :

Le carbonate de calcium (CaCO_3) est le composé le plus répandu (en termes de distribution géographique et d'abondance) dans les précipités minéraux d'origine biologique. Il constitue un élément essentiel des roches sédimentaires et un constituant majeur du tartre que l'on trouve dans les canalisations d'eau potable et dans différents ouvrages en contact avec les eaux naturelles ou de distribution. Il peut être accompagné de divers sels peu solubles selon l'origine de l'eau, les traitements qu'elle a subis, la température, la nature et l'état de corrosion des tuyauteries. [12]

II.2.3. Les forme du CaCO_3 :

En plus de trois formes anhydres connues (calcite, aragonite et vaterite), le carbonate de calcium se présente aussi sous trois autres variétés allotropiques sous formes hydratées, le carbonate de calcium amorphe, le carbonate de calcium monohydraté et la forme hexa hydratée connue sous le nom d'Ikaïte.

- **La calcite :**
Cristallisant dans le système rhomboédrique, c'est la variété thermodynamiquement la plus stable à la température ambiante. L'unité du réseau de la calcite est un rhomboèdre aigu, contenant deux molécules de CaCO_3 par maille.
- **L'aragonite :** cristallisant dans le système orthorhombique, c'est une variété métastable à la température ambiante ; mais devenant la variété thermodynamiquement la plus stable au-dessus de 60°C . Elle se présente sous forme d'aiguilles fines. L'unité du réseau de l'aragonite est un parallélépipède contenant quatre molécules de CaCO_3 par maille.
- **La vatérite:** cristallisant dans le système hexagonal est beaucoup plus instable que les deux formes précédentes et qui évolue très facilement et très rapidement vers l'aragonite. Lavatérite se présente soit sous forme d'aiguilles trapues, avec des articulations, soit sous forme de 'fleurs' ou 'lentilles'. Elle est obtenue en présence d'un excès de calcium. []

II .3. Notions générales sur la précipitation :

La cristallisation est un phénomène qui conduit à la formation d'un cristal, d'un point de vue physique, c'est un changement d'état qui conduit à partir d'une phase liquide (solution ou bain fondu) ou gazeuse, à un solide de structure organisée. Elle correspond au déplacement vers un état d'équilibre dans des conditions données de température, de pression et de concentration. L'écart à cet état d'équilibre constitue la force motrice de la cristallisation ou sursaturation, que nous définirons précisément par la suite. La distinction entre précipitation et cristallisation a toujours été délicate tant la frontière entre les deux phénomènes est peu marquée. La précipitation peut être définie, comme une cristallisation rapide, caractérisée par des écarts très élevés entre solubilité et concentrations mises en jeu. La précipitation peut aussi être considérée comme la production par réaction chimique, d'une espèce peu soluble dans le solvant où se produit la réaction. Il est intéressant de préciser que la cristallisation est généralement une opération d'ordre physique réversible et est obtenue à partir d'une seule et unique solution de départ, par :

- Refroidissement ou chauffage,
- Évaporation du solvant, [1].

II.4. Dépôts des sels :

Les eaux des gisements pétrolifères sont généralement très chargées en sels et voir même saturées. Le sel prédominant est le chlorure de sodium, mais il est toujours accompagné, en quantités très variables de sels de calcium, potassium, magnésium, baryum, strontium, sous forme de sulfates, carbonates, bicarbonates, chlorures, iodures et bromures.

II.4.1. Les dépôts rencontrés dans les champs pétroliers algériens :

Dans la production du pétrole, les dépôts qui se forment aux cours de l'exploitation représentent une véritable calamité. Contre laquelle les producteurs de pétrole luttent depuis des décennies, sans trop de succès.

Les dépôts de sels minéraux formés à différents stades de production du pétrole, sont nombreux et de structures variables. Certains sont soluble à l'eau, d'autres à l'acide, d'autres sont pratiquement insolubles comme (sulfate de baryum, de strontium et de calcium). Ces dépôts proviennent pour la plupart, de l'incompatibilité de deux eaux. Les eaux de gisement peuvent contenir des ions d'alcalino-terreux et être mise en contact avec les eaux soit de lavage ou de maintien de pression, lesquelles contiennent des ions de sulfates. D'autres cas ou les eaux chargées en sels, leurs ions sont assez proches pour exercer entre eaux interactions électrostatiques non négligeable. Ils s'agissent dans ce cas d'un phénomène de self scaling. ces sels sont plus gênants, car leurs produits de solubilité sont bas et les dépôts sont durs et compacts. Ce problème semble fortement lié à plusieurs facteurs dont les conditions thermodynamiques dans lesquelles ils se forment [4].

II.4.2. Les différents types des dépôts :

La composition des dépôts varie suivant la nature d'eau produite, les principaux dépôts connus et communs aux champs pétroliers sont établis comme suit :

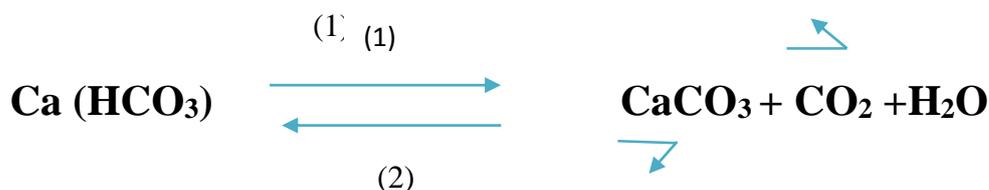
II.4.2.1. Chlorure de sodium (Na Cl) :

Dans certaines eaux la concentration en chlorure de sodium avoisine le taux de 350 g/l et être ainsi si proches de la saturation (à 0 °C la concentration est de l'ordre de 357g/l) qu'une très faible variation de température ou une faible évaporation d'eau due à la chute de pression, provoque une précipitation importante de Na Cl.

Les dépôts de Na Cl sont les moins gênants pour les producteurs car une simple injection d'eau douce empêche la formation de ses dépôts.

II.4.2.2. Carbonate de calcium (CaCO₃) :

L'équilibre entre les carbonates et les bicarbonates, régis par l'équation suivante :



Conditionne la précipitation de carbonate de calcium : La chute de pression favorise le dégagement de CO_2 , déplace l'équilibre dans le sens 1 et entraîne la précipitation du CaCO_3 insoluble. L'acidification est le moyen le plus pratiqué, mais il faut se prévenir contre les problèmes de corrosion qui risquent de se présenter ; lorsque ces problèmes sont importants, on a souvent recours à l'utilisation de produits anti-dépôts (chimiques).

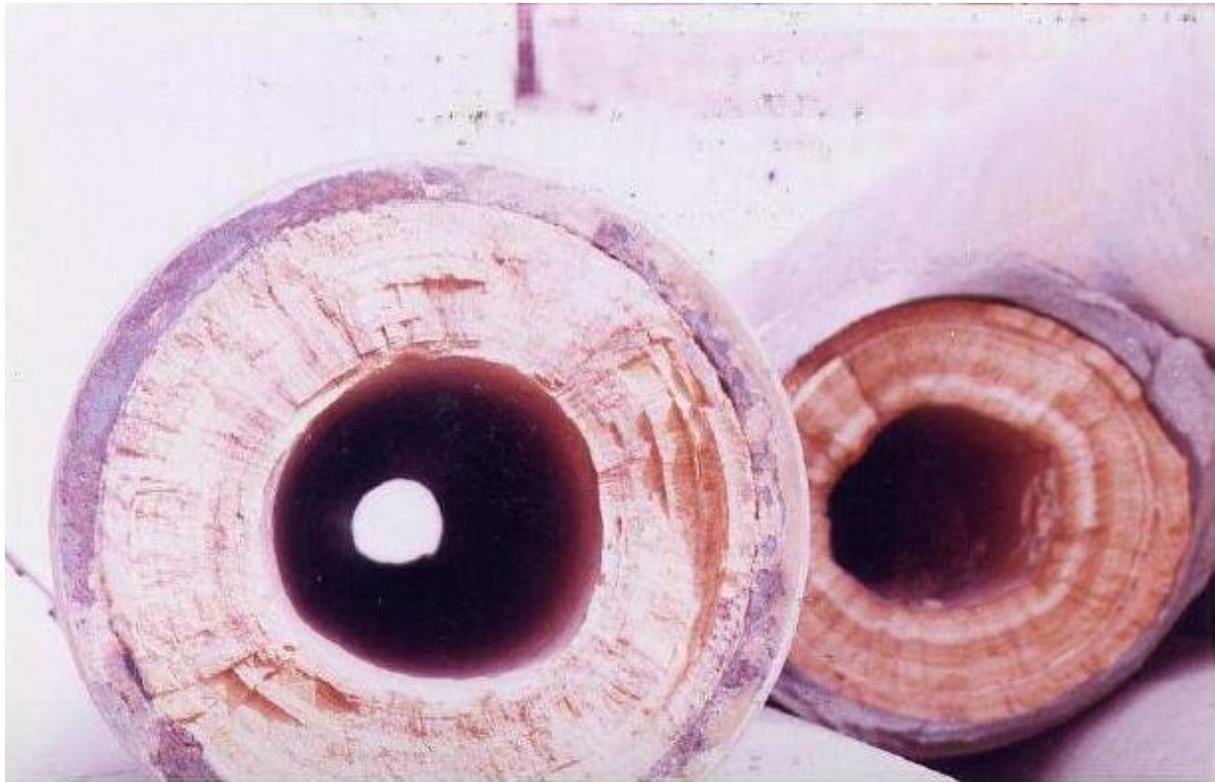


Figure II.1 Phénomène d'entartrage à l'intérieur des conduites [6]

II.4.2.3. Dépôts de sulfates :

Sont de trois types :

1) Sulfate de calcium (CaSO_4) :

C'est un sel relativement soluble (environ 2 g/l) mais il suffit qu'il se trouve à une concentration voisine de sa limite de solubilité pour provoquer des dépôts durs et incrustants. Une cause principale de la formation de CaSO_4 est la baisse de pression des effluents au cours de la remontée en surface qui, en provoquant une évaporation partielle de l'eau, conduit à la sursaturation du sulfate de calcium donc à une précipitation rapide par la suite. Enfin, le précipité peut se former par incompatibilité de deux eaux.



Figure II.2. Dépôts de CaSO_4 dans une pipe de pétrole [12].

2) Sulfate de strontium (SrSO_4) :

Il est beaucoup moins soluble que le sulfate de calcium et présente comme lui une diminution de la solubilité en fonction de la température. La précipitation de SrSO_4 peut se produire par :

- Évaporation de l'eau,
- L'élévation de température,
- Mélange d'eaux non compatibles.

Les dépôts de SrSO_4 sont pratiquement inattaquables, mêmes par les acides.



Figure II.3. Dépôt de SrSO_4 . [13].

3) Sulfate de baryum (BaSO_4) :

C'est le dépôt de sel le plus gênant car les limites de solubilité sont très basses et les dépôts sont durs et compacts. En règle générale, les problèmes posés par les dépôts de sulfate de baryum proviennent de l'incompatibilité de deux eaux. Les eaux du gisement peuvent contenir des ions baryum (Ba^{++}) et être mises en contact avec des eaux, qui contiennent des ions de sulfates (SO_4^{2-}). La solubilité du sulfate de baryum (à titre d'exemple) est cent fois inférieure à celle du sulfate de calcium. Toutefois la solubilité de BaSO_4 augmente avec la force ionique de l'eau. Un excès d'ions sulfate tend à coaguler le précipité alors qu'un excès d'ions de baryum tend à le disperser. Le niveau de saturation est un élément important qui règle pour le sulfate de baryum la vitesse de cristallisation. Plus le niveau de sursaturation est grand, plus la précipitation est rapide [2].



Figure II.4. Cristaux du BaSO_4 [14].

II.5.1. Conditions de formation des dépôts :

Un échange d'ions dans la roche peut, entre autres, être la cause de l'état de saturation de l'eau. Quoi qu'il en soit, la chute de pression, entre le gisement et le fond du puits produit une évaporation partielle de cette eau, qui se sursature et précipite des cristaux. Certains ont proposé une explication basée sur les charges électriques. Les gouttelettes d'eau contenant les germes cristallins doivent porter une charge électrique positive, et ont un constant diélectrique plus grand que celle du brut dans lequel elles nagent. La roche est chargée négativement par suite de la présence des argiles ; de même, les courants d'écoulement dans les tuyaux portent celle-ci à un potentiel négatif. D'où attraction et fixation sur les aspérités. Les cristaux qui possèdent leur propre polarité sont retenus électriquement et mécaniquement. Leur croissance est, par la suite, facile à concevoir. [3]

II.5.2. Etapes de formation de dépôts :

Se passe comme suit :

II.5.2.1. Sursaturation :

Il faut qu'un degré de saturation de la solution soit atteint pour qu'une précipitation d'une nouvelle phase solide à partir d'une phase liquide ait lieu. Ce degré de saturation est un paramètre important qui conditionne tout le processus de cristallisation. Cependant, dans beaucoup de cas, le simple dépassement du produit de solubilité KS n'induit pas automatiquement l'apparition de dépôt. L'expérience a montré qu'une valeur qui dépasse KS n'est pas suffisante pour la formation d'une phase solide. Dans le cas du carbonate de calcium, même si le produit $[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]$ se trouve supérieur à KS mais l'écart de concentration entre ces deux valeurs n'est pas suffisant, l'évolution spontanée de l'eau vers l'équilibre calcocarbonique n'aura pas lieu : c'est le phénomène de sursaturation. Comme dans tout processus de cristallisation, le carbonate de calcium se forme en deux étapes : germination puis croissance cristalline. Les études relatives à l'étape de croissance sont très nombreuses, alors que peu de travaux sont effectués sur la germination. Ceci est probablement dû au fait de la complexité du système qui n'a pas permis à ce jour une modélisation mathématique satisfaisante de la germination.

II.5.2.2 Germination :

Dans une solution sursaturée par rapport à une phase, celle-ci peut précipiter plus ou moins rapidement en fonction des conditions du milieu de croissance :

- Valeurs de la sursaturation et de la concentration,
- Nature et concentration des impuretés, etc. Comme plusieurs types de germination sont possibles, il est utile de rappeler ici quelques définitions.
- « Nucléation primaire » : l'apparition des cristaux de la phase considérée dans une solution qui en était dépourvue. La nucléation primaire se divise également en deux types : homogène et hétérogène

- Au cours de la nucléation primaire homogène, les cristaux apparaissent au sein de la solution sans contacts particuliers avec les parois du cristalliseur ou toute autre particule solide.
- Au cours de la nucléation primaire hétérogène, les nouveaux cristaux se forment sur un support, un substrat, qui peut être une paroi, une poussière, un cristal d'une autre phase ou éventuellement de la même phase.
- « Nucléation secondaire » : la nucléation secondaire, où les nouveaux germes proviennent de cristaux de la même phase, existant déjà dans la solution.

II.5.2.2.1. Germination homogène :

La germination homogène est un processus complexe pas encore bien connu. En effet, les entités microscopiques constituant le germe doivent non seulement s'agglomérer en un même lieu, en résistant à une forte tendance à la redissolution mais elles doivent s'accroître et s'organiser selon un réseau bien déterminé. La germination homogène peut se produire au sein de la solution sursaturée si le hasard du déplacement des ions sous l'effet de l'agitation thermique crée une configuration amorçant l'empilement ordonné du futur cristal. C'est un phénomène, bien que fortement improbable, finit toujours par se produire. L'une des caractéristiques de la germination homogène est qu'elle nécessite une croissance des germes et une agglomération organisée en un même lieu.

II.5.2.2.2. Germination hétérogène :

D'une façon générale, une germination hétérogène est plus facile donc plus rapide qu'une germination homogène. Elle est déclenchée au contact d'une paroi ou d'un solide en suspension. La formation d'un germe cristallin en phase hétérogène suppose la présence au même instant et au même lieu : - la phase liquide sursaturée. -un certain nombre d'ions libres dans une configuration qui permet d'amorcer la croissance.

II.5.2.3 Croissance cristalline :

Le milieu de croissance agit sur les facteurs cinétiques responsables de l'avancement des faces de différentes manières. □ Tout d'abord, par l'intermédiaire du solvant qui s'adsorbe plus ou moins sur les faces et ne les freine pas toutes de façon identique. □ Le solvant agit aussi par l'intermédiaire de la solubilité. Plus la solubilité est grande, donc plus la concentration dans la solution est grande, plus la cinétique de croissance est grande.

- ✓ La température, si elle n'est pas imposée, permet aussi d'obtenir des cinétiques extrêmement différentes.
- ✓ Le milieu de croissance intervient aussi au niveau des processus de solvatation, de désolvatation et de formation des complexes.
- ✓ En général, plus les complexes formés par les molécules de soluté avec les constituants de la solution sont stables, plus la cinétique de croissance est faible [4].

II.6. Les paramètres influençant sur les dépôts :

II.6.1 Influence de la présence du CO₂ :

La présence du CO₂ augmente la solubilité du CaCO₃ dans l'eau. Lorsque le CO₂ se solubilise dans l'eau, il y a formation de l'acide carbonique, qui s'ionise selon les réactions suivantes :



En augmentant la concentration de CO₂ en solution, la réaction se déplace vers la gauche, ayant ainsi une précipitation de CaCO₃ mineure. Par conséquent, la solubilité du CaCO₃ augmente avec l'augmentation de la pression partielle du CO₂. Cet effet est moins évident avec l'augmentation de la température.

Lorsque la pression tombe, la pression partielle du CO₂ dans la phase du gaz diminue, le CO₂ se dégage de la solution et le pH de l'eau augmente, tout cela déplace la réaction (2) vers la droite et provoque la précipitation du CaCO₃. [3]

II.6.2. Influence du pH :

La teneur de CO₂ dans l'eau influence le pH et la solubilité du carbonate de calcium ; moins le pH est élevé, moins facilement on a des précipitations, plus le pH est élevé, on a des précipitations plus facilement.

II.6.3. Influences de température :

Contrairement à la plupart des autres substances, le carbonate de calcium devient moins soluble avec l'augmentation de la température.

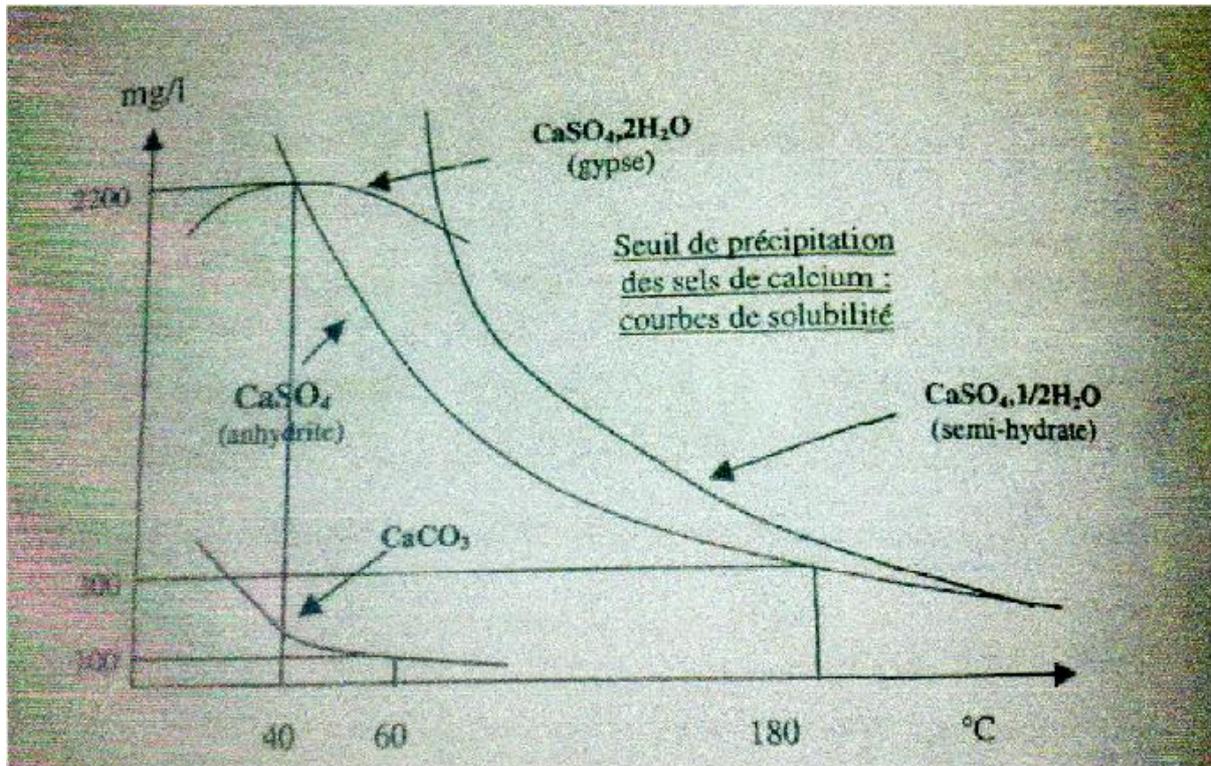


Figure II.5. Solubilité de carbonate de calcium en fonction de la température

II.6.4. Influence de la salinité :

Dans le cas de solution diluée, les activités des différents ions en présence pouvaient être assimilées à leurs concentrations. Pour les eaux chargées en sels, ces ions sont assez rapprochés pour exercer entre eux des interactions électrostatiques non négligeables. L'effet est d'autant plus prononcé que le nombre et la charge des ions en présence sont importants. Il résulte de ceci que la solubilité d'un sel est augmentée par l'addition d'un autre sel.

II.6.5. Influence de pression :

En règle générale la pression a peu d'influence sur la solubilité des sels. Cependant, les variations de pression provoquent des variations de concentration des gaz dissous, et dans certain cas des déplacements d'équilibre susceptibles de modifier les conditions de précipitation. Et l'influence de la pression sur le CaCO_3 réside sur le fait de la baisse de pression des effluents au cours de la remontée en surface qui en provoquant une évaporation partielle de l'eau conduit à la sursaturation de ce sel donc à une précipitation rapide par la suite.

II.7. Détection et suivi des dépôts :

Pour assurer les meilleures conditions de production, après avoir complété et raccordé le puits au réseau de production, une surveillance constante des différents paramètres de Production s'impose (surveillance quotidienne ou au moins deux (2) fois par semaine). L'équipe de production, doit à chaque ronde, relever les paramètres suivants en tête de Puits :

- ✓ Pression de tête.
- ✓ Pression de ligne (en aval de la dusse).
- ✓ Température de l'effluent.
- ✓ En plus de ça, et pendant la surveillance de ces puits, ils procèdent à :
- ✓ L'examen des pressions des espaces annulaires.
- ✓ La vérification du bon fonctionnement des installations d'injection d'eau de

Dessalage.

- ✓ L'état des dusses (éventuellement).
- ✓ C'est en cas de non-correspondance des résultats que l'on peut détecter la présence

D'un bouchage (lorsque la chute de pression de tête est importante) [3].

II.8. Conséquences liées aux dépôts de sel :

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

- Bouchage des échangeurs de chaleur
- La corrosion [2].

II.9. Les inhibiteurs

II.9.1. Définition des inhibiteurs :

En chimie, ce sont des composés dont l'action est d'inhiber une réaction chimique c'est-à-dire de la ralentir ou de l'arrêter. Ils agissent sur la vitesse de la réaction. On peut les qualifier comme ayant une action contraire des catalyseurs.

En général, ils sont utilisés dans le domaine industriel, citons le domaine pétrolier, tel que les puits producteurs, les réservoirs de pétrole, les circuits d'eau, d'huile et l'installation de production. Sans négliger leurs utilisations pour le traitement des eaux, par exemple : eaux de procédés industriels, eaux de chaudières ... etc. Ces produits actifs existent sous différents types :

- les phosphates [groupements $(\text{PO}_4)_3^-$], ou les phosphonates [groupements (PO_3H_2)], dont le représentant le plus souvent mis en œuvre est le DTPMP [acide diéthylènetriamine penta (méthylène phosphorique)], qui bloquent la croissance.
- Les polyacrylates ou les poly électrolytes avec des fonctions sulfonâtes sont aussi souvent utilisés et jouent le rôle d'inhibiteurs de croissance et de dispersant.

Toutefois, selon la zone géographique où est situé le gisement, les réglementations locales en vigueur peuvent obliger à utiliser d'autres types de molécules comme des polymères organiques biodégradables.

Les différents mécanismes et modifications susceptible d'intervenir sont :

- La chélation et la complexations
- La formation de film mono moléculaire (adsorption) [4]

II. 9.2 Domaine d'utilisation :

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, citons par exemple le domaine pétrolier, tel que les puits producteurs, les réservoirs de pétrole, les circuits d'eau, d'huile et l'installation de production. [6]

II.9.3. Traitements par inhibiteurs :

Les mécanismes d'action des inhibiteurs sont classés en trois catégories, décrites ci dessous :

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

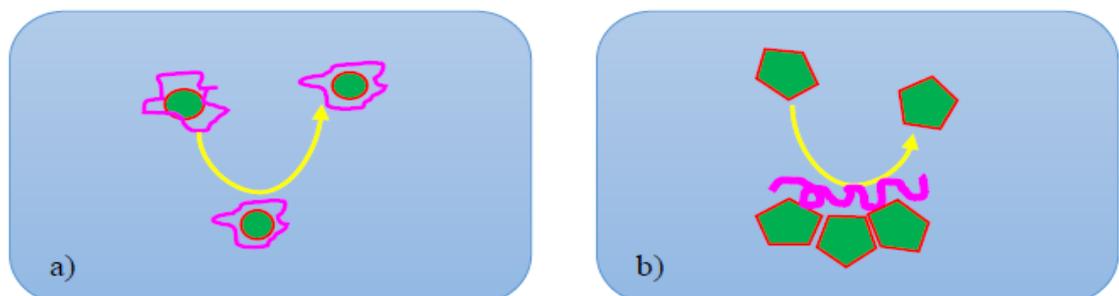


Figure II.6. (a) dispersion des nucléus formées et (b) stabilisation des dépôts en croissance [5].

II.9.4. Propriétés des inhibiteurs de dépôts

✓ **L'activité :**

L'activité d'inhibiteur se traduit par le ralentissement ou l'empêchement de la réaction ; donc absence de produit des réactifs, pour une concentration donnée, il est avantageux d'entendre au maximum l'air actif.

✓ **La sélectivité :**

La sélectivité se traduit par l'absence du produit ou le dépôt qu'on veut l'éliminer, pour une concentration d'inhibiteur donnée. Il est avantageux d'atteindre au maximum de l'air actif.

✓ **La stabilité :**

Une bonne stabilité se caractérise par le fait que l'inhibiteur n'évolue plus dans les conditions de mise en œuvre afin d'éviter la perte d'activité

✓ **Les conditions de sécurités :**

L'inhibiteur qu'on doit choisir doit répondre à certaines conditions de sécurités et de protection de l'environnement.

✓ **Le prix :**

Même si l'inhibiteur possède toutes les propriétés caractéristiques, qui viennent d'être citées, il lui reste une dernière exigence à satisfaire, supporté à performance égales, la comparaison avec les inhibiteurs au point de vue de prix. Du moins ne constitue pas une trop lourde charge pour le procédé ou il sera mis en œuvre.

II.9.5. -Mode d'action des inhibiteurs :

Ils agissent sélectivement sur les sites de croissance des cristaux en ralentissant leur développement et en les déformant. Ceci retarde la croissance du cristal, ce qui diminue la quantité de dépôt sur les surfaces à protéger. La déformation de la structure du cristal provoque une diminution de l'adhérence du solide ainsi formé, ce qui contribue à réduire l'incrustation.

Ce mode d'action est différent de la complexation qui nécessiterait une quantité d'inhibiteur en proportion stœchiométrique avec les ions calcium [6].

II.9.5.1. Influence sur la période de germination :

L'ensemble des inhibiteurs agissent sur la germination, ont pour effet d'augmenter le temps De germination ou de latence TG, dont 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.

L'augmentation de TG est donc en fonction de la concentration en produit tartrifuge utilisé, Il existe cependant une valeur CL au-delà de laquelle l'augmentation de TG devient négligeable [13].

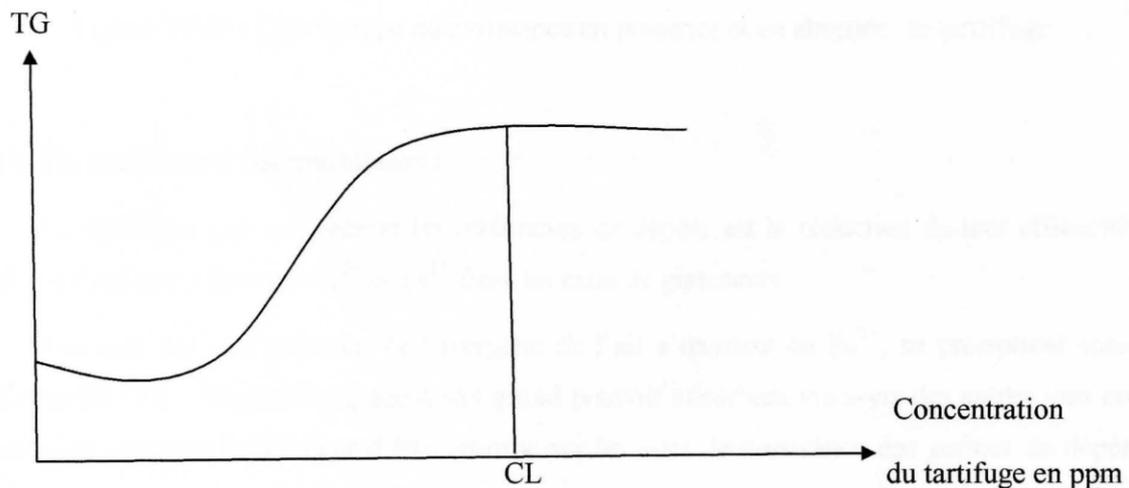


Figure II.7. Evolution de TG en fonction de concentration

II.9.5.2. Influence sur la période de croissance :

Les produits anti-dépôts agissent aussi sur la période de croissance et peuvent avoir plusieurs effets :

Diminuer la vitesse de croissance maximum V_0

- Elever le pseudo palier d'équilibre.
- Modifier le faciès des cristaux obtenus.
- Diminuer l'adhérence des cristaux formés sur les surfaces.

Sonatrach société nationale de transport et de commercialisation des hydrocarbures est une entreprise internationale par son domaine d'activité, industrie pétrolière et gazière primordiale à la nation par son poids économique et national par son histoire et son orientation

III.1. Division technologie et développement D.T.D :

La division technologie et de développement DTD (EX-CRD) a été créée en 1973 à Dar El Beida, et a été installée à BOUMERDES en 1975, cette structure est devenue un outil scientifique et technique indispensable pour les structures opérationnelles de la SONATRACH, aussi bien en amont qu'en aval du domaine pétrolier.

La DTD comprend quatre (04) directions opérationnelles, deux (02) directions et trois (03) départements fonctionnels. Hormis la direction, laboratoire et cartothèque centrale qui se trouve à HASSI MESSAOUD, les autres structures de DTD sont basées à BOUMERDES.

Ses missions se situent dans la carte générale de la recherche, de l'exploitation et de développement des gisements d'hydrocarbures et sont résumées dans les points suivants :

- Développer et promouvoir la recherche et développement avec la participation des entreprises concernées.
- La performance des services d'analyses, d'expérimentation, la recherche développement des études liées à l'exploration, la production des hydrocarbures ainsi que le transport de gaz naturel liquéfié.
- Fournir le support et l'évaporation scientifique pour la résolution des problèmes qui nécessitent des études et analyses plus particulièrement pour les travaux et le suivi géologique.
- Intervention à tous les niveaux en commençant du jusqu'au client demandeur de service.

III.2. Structure de la DTD :

La DTD est structurées en :

- Quatre (04) Directions opérationnelles :
 - Gisements
 - Géologie
 - Assistance aux unités industrielles
 - Laboratoires et cartothèque centrale HMD

- Trois (03) Directions et (03) Départements :
 - Direction Gestion de personnel et moyens.
 - Direction Recherche.
 - Direction Finances et Juridique.
 - Direction Technologies de l'information.
 - Département QGSE.
 - Département Technique.

L'eau utilisée pour La production du pétrole dans la région de HASSI MESSAOUD est soustraite de la nappe Albienne à une profondeur d'environ 1500 m à travers des puits producteurs d'eau pour alimenter l'unité d'injection composée de plusieurs motopompes diesels et une batterie de filtration à cartouche.

La nappe de l'Albien se trouve en grande partie dans le Sahara algérien, elle est la plus grande réserve d'eau douce au monde. Elle contient plus de 50.000 milliards de mètres cubes d'eau douce, l'équivalent de 50.000 fois le barrage de Béni Haroun qui se trouve à l'est du pays et qui alimente six wilayas limitrophes. Cette eau est le résultat de l'accumulation qui s'est effectuée au cours des périodes humides qui se sont succédé depuis 1 million d'années².

La nappe s'étend dans une zone presque deux fois plus grande que la France, entre la Libye, la Tunisie et majoritairement l'Algérie. La répartition territoriale est estimée à 70% pour l'Algérie, pour la Libye : 20% et enfin pour la Tunisie : 10%³.

En avril 2005, dans le cadre d'un projet de l'observatoire du Sahel et du Sahara (OSS), l'Algérie, la Tunisie et la Libye mettent en place un mécanisme de gestion concertée de leurs ressources en eaux profondes dont la nappe fait partie. Un accord fut conclu entre les trois pays pour mettre en place une gestion équitable et raisonnable de cette nappe, dont le suivi est confié à l'observatoire du Sahel et du Sahara. L'eau d'injection utilisée pour notre travail : **MDHA3** a été ramenée de HASSI MESSAOUD à partir du puis n°3 de La nappe de l'Albien.

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales d'analyses utilisées dans cette étude, les résultats obtenus ainsi que leurs interprétations. Concernant la partie résultats et interprétations, nous avons d'abord présenté les résultats d'analyses chimiques de l'eau (MDHA3), puis nous avons étudié la formation du dépôt de carbonate de calcium dans cette eau, les paramètres influençant cette formation ainsi que l'efficacité de produits inhibiteurs.

VI.1. Analyse chimique de l'eau

L'analyse chimique a été effectuée au niveau du laboratoire traitement des eaux, sur l'eau Albienne (eau d'injection) en provenance de HASSI MESSAOUD. Pour cela, nous avons utilisé des méthodes volumétriques, gravimétriques et photométrie de flamme.

La volumétrie : l'analyse volumétrique consiste à verser progressivement dans un volume connu de la solution du corps à doser, un certain réactif de titre connu jusqu'à obtention le point d'équilibre qui est déterminé généralement grâce à un changement de couleur d'un des liquides réagissant, elle est fréquemment utilisée pour la détermination des concentrations des éléments qui se trouvent à l'état prédominant dans l'eau, on distingue trois principales méthodes volumétriques :

- ✓ Méthode complexométrique : pour le dosage de Ca^{2+} , Mg^{2+} et Fe^{2+} .
- ✓ Méthode Argentimétrique : pour le dosage des chlorures.
- ✓ Méthode acidimétrique : pour le dosage des carbonates et des bicarbonates.

La gravimétrie : on l'a utilisé pour le dosage des sulfates et pour la détermination de l'extrait sec.

En plus de ces deux méthodes, et afin de déterminer la teneur en sodium et potassium, on a utilisé une méthode d'analyse spectrale : la photométrie de flamme.

La photométrie de flamme : Cette méthode utilise la flamme comme source d'excitation. L'échantillon mis en solution est aspiré par un nébuliseur, cette aspiration et la pulvérisation qui s'en suit est obtenue grâce à un courant d'air qui entraîne les gouttelettes de la solution à une grande pression ; Les grosses gouttelettes sont stoppées par des chicanes se trouvant dans le nébuliseur, les plus petites se trouvent sous forme d'une dispersion comme un fin brouillard sont nébulisées dans la flamme.

Cette flamme est une source thermique obtenue par la combustion de carburant (butane, propane, acétylène...) et de comburant (air ou oxygène) entretenant une température élevée ; les molécules et les atomes qui arrivent à grande vitesse s'entrechoquent dissociant les molécules en atomes.

Les détails des modes opératoires sont donnés en annexe I.

Les résultats d'analyse de l'eau d'injection (MDHA3) sont récapitulés dans le tableau (IV-1)

Tableau VI.1: Analyse de l'eau d'injection (MDHA3).

Constituant		L'eau d'injection (MDHA3)	
Cations		Mg/l	Méq /l
pH à 20°C	7.60		
Ca ⁺⁺	519.036		25.9518
Mg ⁺⁺	165.376		13.6
Fe ⁺⁺	Traces		/
Na +	502.03		21.827
K ⁺	47.07		1.02
Ba ⁺⁺	0		
Somme des cations	1240.54		62.59
Anions		Mg/l	Méq/l
cl ⁻	1240.995		35
Co ₃ ⁻	0		0
Hco ₃ ⁻	18.3		0.3
So ₄ ⁻	1262.54		26.30
Sommes des anions	2521.83		61.60
Balance ionique	1%		
Extrait sec	4250 mg/l		

Le tableau (IV-1) caractérisant l'eau (MDHA3) montre :

- Un pH neutre de 7.03
- Une teneur en ions Ca^{++} (519.036 mg/l), Mg^{++} (165.376), SO_4^{-2} (1262.54) Na^+ (502.03) , Cl^- (1240.995) .
- L'eau (MDHA3) ne contient pas de baryum, et contient des traces de fer
- La balance ionique effectuée sur l'eau (MDHA3) est acceptable (inferieur a 5%)

On comparant ce résultat à la plage des valeurs du titre hydrotimétrique ci- après, l'eau (MDHA3) est très dure.

Plage de valeurs du titre hydrotimétrique total :[Rodier)

- TH de 0 à 7 F° l'eau est très douce
- TH de 7 à 15 F° l'eau est douce
- TH de 15 à 30 F° l'eau est plutôt dure
- TH de 30 à 40 F° l'eau est dure
- TH plus de 40 F° l'eau est très dure

VI.2. Étude de formation de dépôt de carbonate de calcium

Pour cette expérience, nous avons choisi une eau caractérisée par une dureté élevée et un pH neutre (MDHA3) afin d'obtenir un dépôt important de carbonate de calcium.

On vu d'obtenir un maximum de dépôt, nous avons introduit 50 ml d'eau (MDHA3) dans chacun des 5 tubes en verres d'une contenance de 100 ml , nous les avons soumis à un chauffage de 80 °C dans une étuve pour obtenir les évaporations contrôlées respectives de 10 %, 20%, 30% ,40% et 50 % par rapport au volume initial (50 ml) , puis , nous avons complété le filtrat avec de l'eau distillée jusqu'au volume initial (50 ml) et nous avons mesuré le TH, le schéma de l'expérience est illustré par la figure (IV-1).

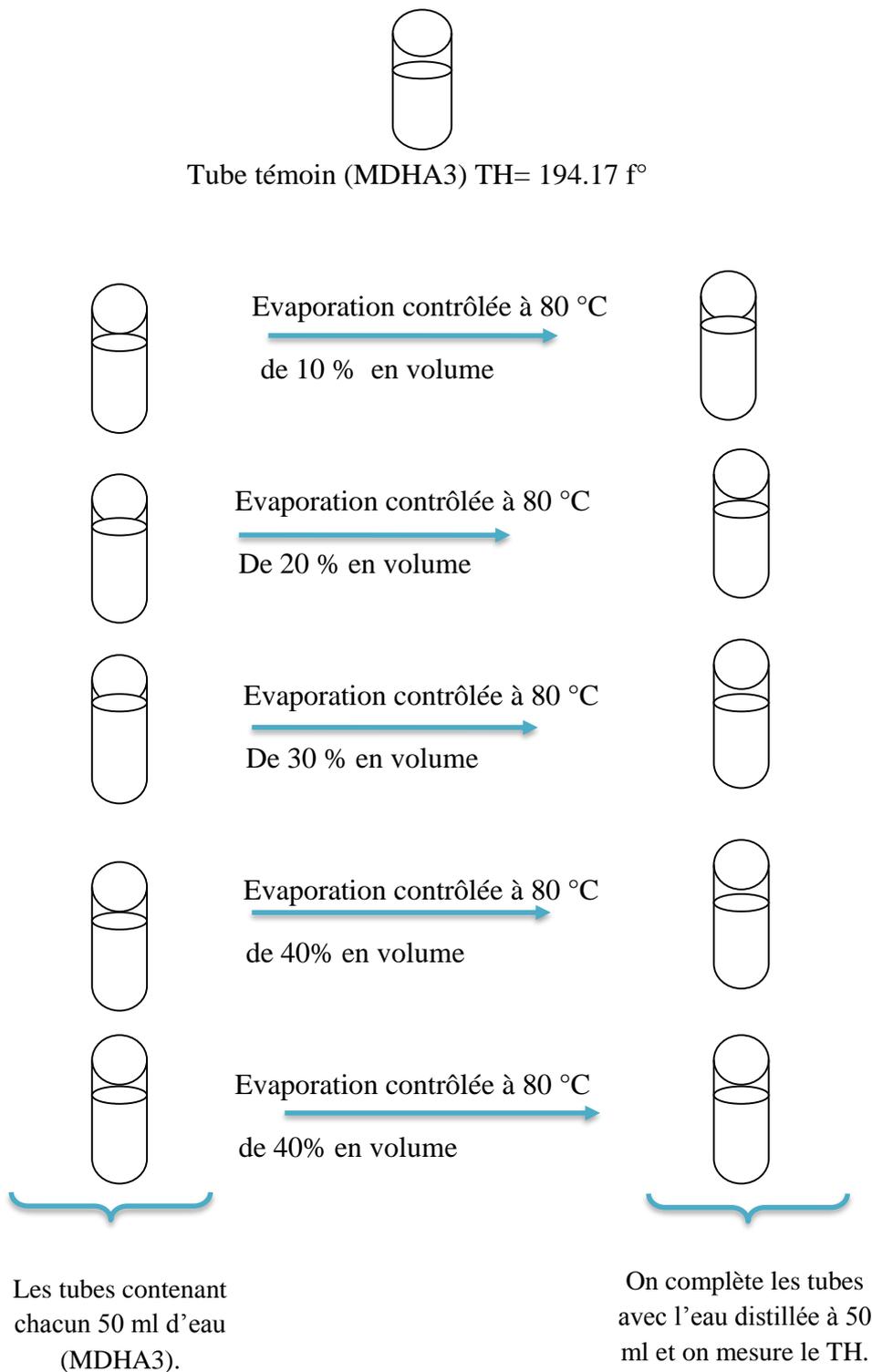


Figure (VI.1) : formation de dépôt de carbonate de calcium.

Les résultats obtenus après la formation de dépôt de carbonate dans d'eau (MDHA3) sont donnés par le tableau (VI.2).

Tableau (VI.2). Les résultats des analyses la formation de dépôt de carbonate de calcium.

L'échantillon	TH en F°	Observation
MDHA3 (Témoin)	194.17	/
Evaporation de 10%	191.67	Présence de dépôt
Evaporation de 20%	185.16	Présence de dépôt
Evaporation de 30%	185.16	Présence de dépôt
Evaporation de 40%	185.16	Présence de dépôt
Evaporation de 50%	185.16	Présence de dépôt

Les résultats obtenus après évaporation contrôlée de l'eau (MDHA3) à 80°C (voir figure IV.2), montre qu'à partir de l'évaporation de 20%, il y'a eu formation maximale de dépôt de carbonate et un TH permanent de : 185.16 F° a été obtenu.

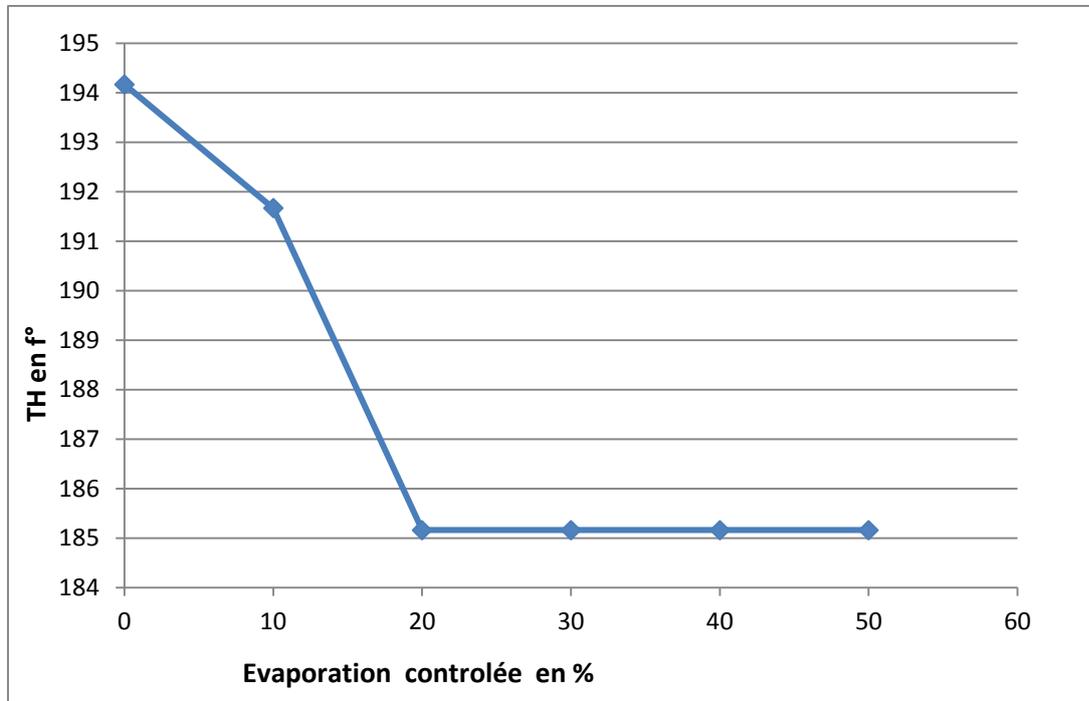


Figure (IV.2) : TH en fonction de l'évaporation contrôlée de l'eau (MDHA3).

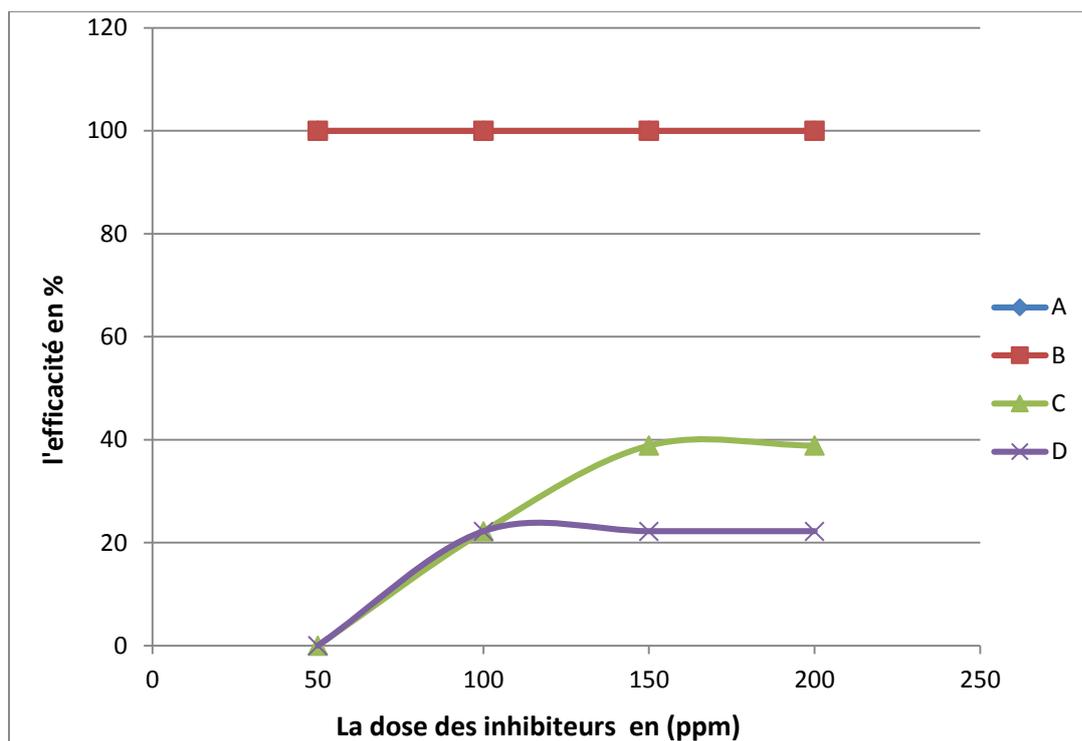
VI.3 Test d'efficacité des produits anti-dépôts de carbonate de calcium

Pour cette partie, nous avons examiné 4 produits inhibiteurs anti-dépôt (A, B, C et D) dont les fiches techniques figurent en annexe II.

L'influence des paramètres : dose, température ainsi que la présence d'inhibiteur de corrosion sur l'efficacité d'inhibition a été étudiée.

VI.3.1 L'influence de la dose :

Les doses de 50, 100, 150, et 200 de chacun des inhibiteurs A, B, C, et D ont été injecté dans les tubes pour tester l'efficacité de ces derniers, les résultats des tests sont regroupés dans la figure(VI.3)



La figure (IV-3) : Etude de l'influence des doses des inhibiteurs A, B, C, et D sur la formation du dépôt de carbonate de calcium (T = 80 °C, pH = 7.3)

La figure (IV-3) représente l'efficacité de l'inhibiteur anti-dépôt A, B, C, et D étudiés en fonction de leurs concentrations.

A noter que la courbe relative à l'inhibiteur A (rouge) se superpose sur la courbe de l'inhibiteur B (bleu).

- L'inhibiteur de dépôt (A) et (B) présentent un puissant pouvoir d'inhibition avec une efficacité maximale de 100 % à partir d'une dose de 50 ppm et absence totale de dépôt de Carbonate ou de trouble et pour un TH permanent de : 194.17 F° qui est égale a la dureté totale de l'eau (MDH3).
- L'efficacité de L'inhibiteur (C) est très faible pour toute les doses, son rendement maximal est de 38.88 % à une dose de 150 ppm, son TH permanent est de 188.16 F° qui est inférieur a TH total de l'eau a cause de la formation de dépôt de CaCO₃.
- Les résultats expérimentaux, montre une très faible efficacité de l'inhibiteur (D) avec un rendement maximal de 22.22 % et un TH permanent de 187.16 F° inférieur a TH total d'eau ce qui confirme une formation de dépôt de carbonate.

A partir des résultats obtenus dans la figure (IV-3), nous avons étudiés l'efficacité des doses inférieur a 50 ppm des inhibiteurs A et B afin d'avoir une dose optimale efficace. Pour cela, quatre nouvelles doses 10, 20, 30, et 40 (ppm) ont été injecté. Les résultats sont illustrés dans la figure (IV-4)

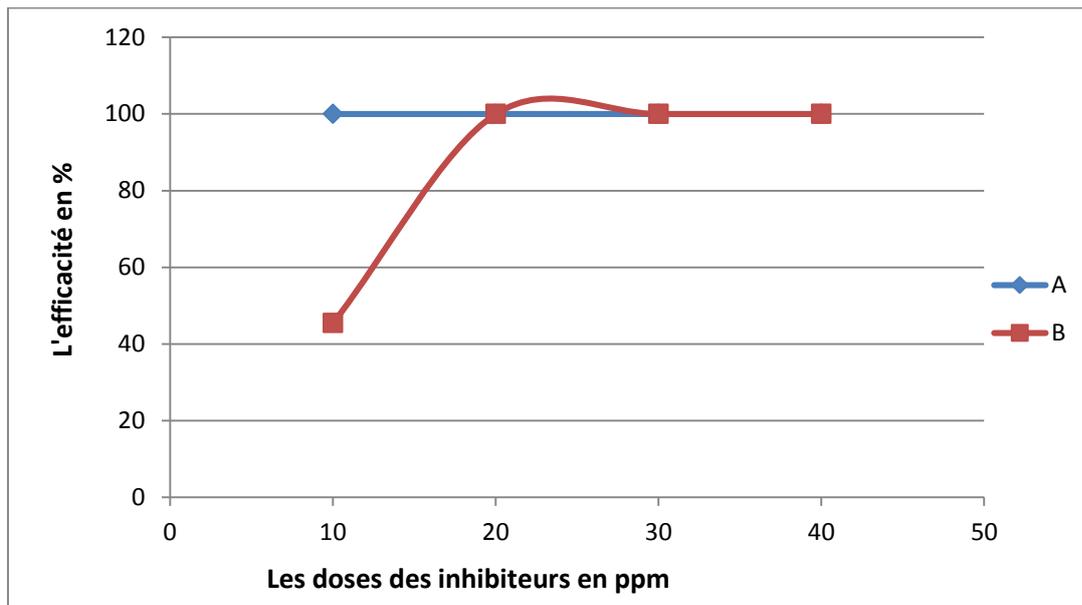


Figure (IV-4) : l'efficacité de l'inhibiteur A et B. (T= 80 °C, pH = 7.3)

A la lumière des résultats obtenus (Figure (IV-4)) :

L'inhibiteur (A) atteint l'efficacité maximale de 100 % à partir d'une dose de 10 ppm et un TH permanent de 194.17 f° qui égale au TH total.

L'inhibiteur (B) atteint l'efficacité maximale de 100 % à partir d'une dose de 20 ppm et un TH permanent de 194.17 f°.

VI.3.2. L'influence de la température :

Pour examiner l'influence de la température sur l'efficacité des produits retenus A et B, nous avons testé les températures respectives 60, 80, 90 et 100 C, les résultats sont présentés dans la figure (IV-5)

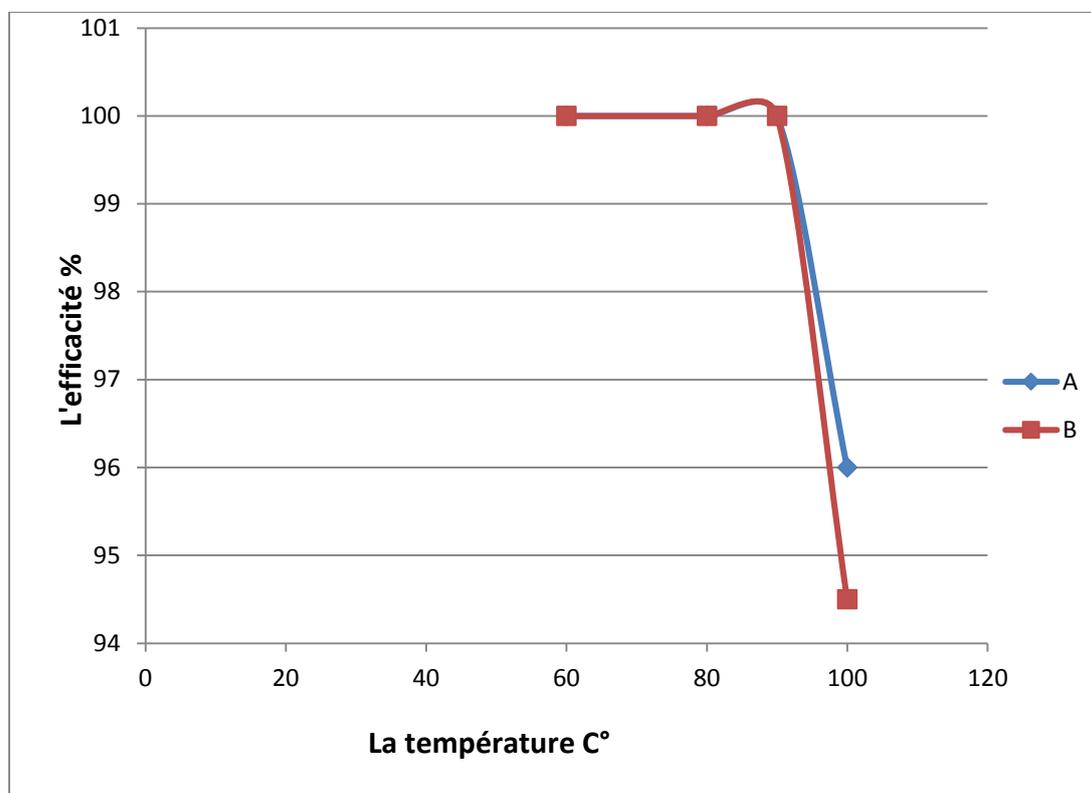


Figure (IV-5) : L'effet de la température sur l'efficacité des inhibiteurs A et B

([A] = 10 ppm, [B] = 20 ppm, pH = 7.3)

La température a une influence notable sur l'efficacité de l'inhibiteur, on remarque une légère diminution de l'efficacité des deux inhibiteurs A et B lors de l'augmentation de la température.

VI.3.3. L'influence de la salinité :

Pour tester l'influence de la salinité sur l'efficacité des inhibiteurs A et B, nous avons variés les concentrations de KCL à 5, 10, 15, 20, et 30 (g/l), l'influence de ce sel sur la formation de dépôt de carbonate de calcium sans inhibiteur a été également étudié. Les résultats sont illustrés par la figure (IV-6)

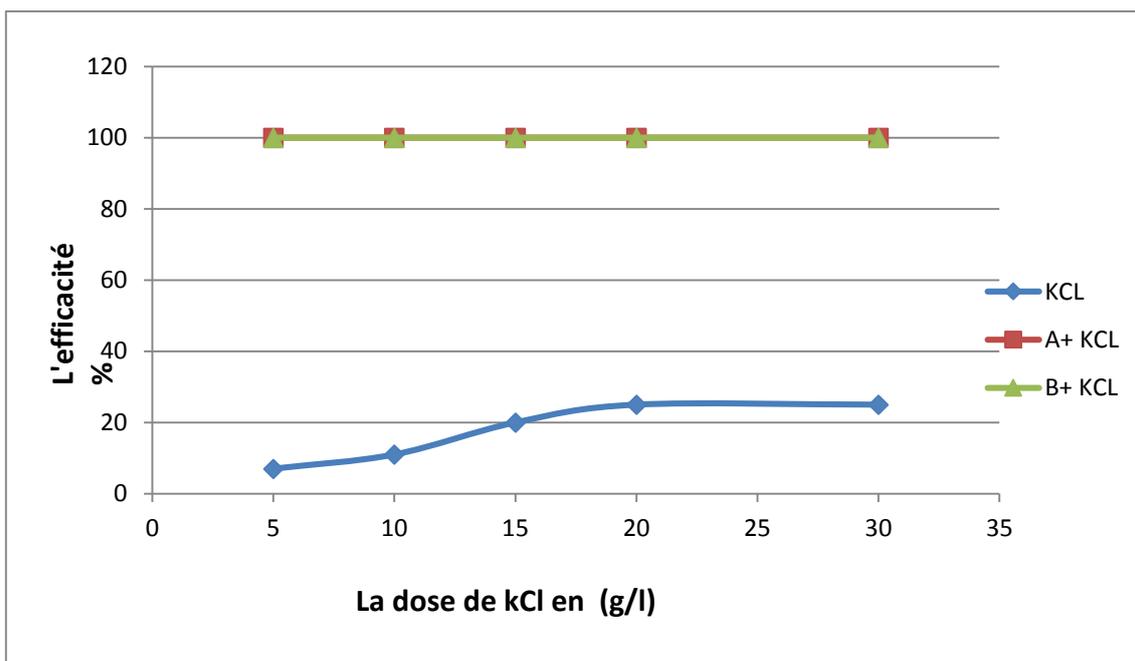


Figure (IV-6) : l'effet de la salinité sur l'efficacité des inhibiteurs A et B

([A] = 10 ppm, [B] = 20 ppm, pH = 7.3)

On absence dès l'inhibiteurs A et B, on remarque que l'augmentation de la salinité dans l'eau (MDHA3) entraine une augmentation du le TH. En revanche aucune influence sur l'efficacité des inhibiteurs A, et B n'a été marquée en présence de KCL.

VI.3.4. L'influence du pH :

Pour chacun des inhibiteurs A et B, nous avons étudié l'influence des valeurs respectives de ph : 4, 5, 6, 7.5, 8, 10 et 12. L'influence du sel sur la formation de dépôt de carbonate de calcium sans inhibiteur a été également étudiée. L'ajustement du pH des solutions a été obtenu par l'ajout des solutions de HCL 0.01N ou solution de NAOH 0.02 N. La figure (VI.7) illustre les résultats obtenus.

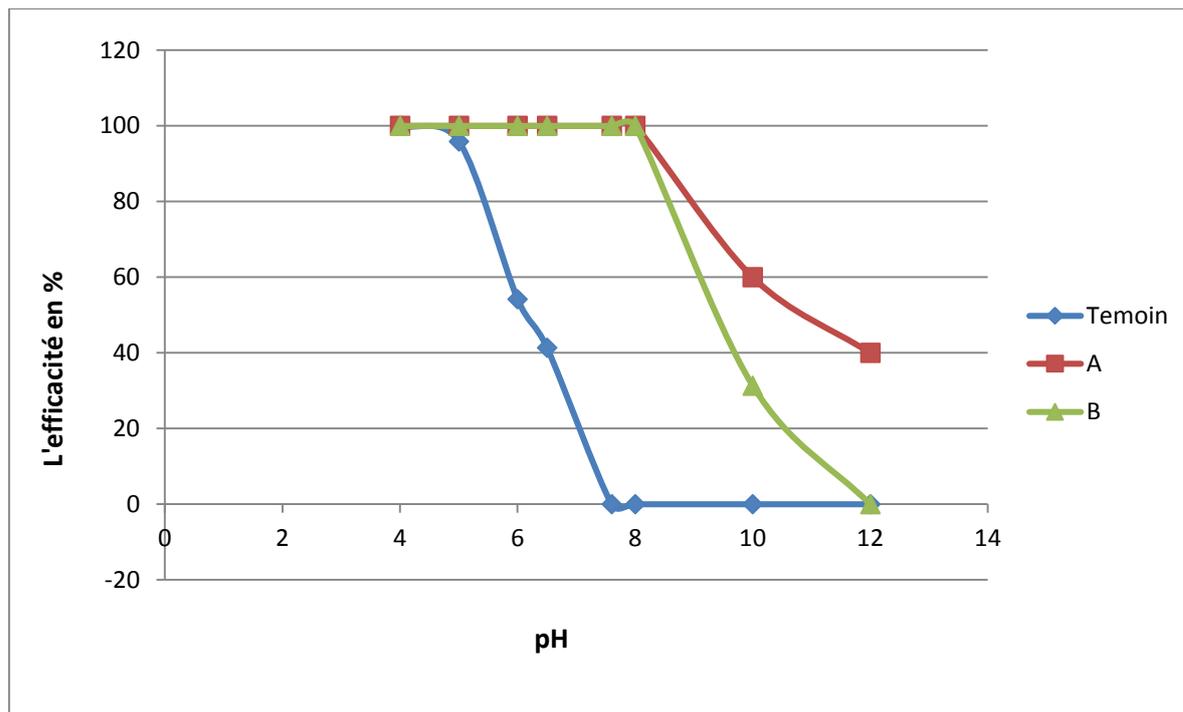


Figure (IV-7). L'influence de pH sur l'efficacité des inhibiteurs A et B.

([A] = 10 ppm, [B] = 20 ppm, T = 80 °C)

D'après la figure (IV-7), on constate que le témoin (MDHA3) est clair et que la solubilité de carbonate est totale pour des valeurs de pH inférieure ou égale à 4, on observe qu'en présence de PH acide l'activité des ions H⁺ est forte, ce qui facilite à température 80 C° l'attaque et la solubilisation du dépôt. A partir du pH = 5 on remarque qu'une augmentation de PH entraine une augmentation considérable de la concentration de carbonate, à pH basique on observe qu'il y'a eu présence d'un trouble blanc dès qu'on augmente le pH, puis il se précipite sous forme d'un dépôt blanc, ces derniers sont des hydroxydes d'alcalino-terreux, en particulier l'hydroxyde de calcium (Ca(OH)₂) qui se forme à partir d'un ph 7 selon la réaction suivante :



En présence des inhibiteurs A et B, on obtient une efficacité de 100 % à un pH acide et neutre, à partir de pH 8 (milieu basique) l'efficacité des deux inhibiteurs diminue, en milieu basique $pH > 8$ les produits perdent leur efficacité suite à la formation des hydroxydes alcalino-terreux, donc ils perdent leur pouvoir d'inhibition.

VI.3.5. L'influence de l'inhibiteur de corrosion sur l'efficacité de produit A et B :

L'efficacité des produits A et B a été testée en présence des inhibiteurs de corrosion E et F. Le tableau (IV-2) résume les résultats obtenus.

Tableau (VI.3). L'effet de l'inhibiteur de corrosion sur l'efficacité de l'inhibiteur anti-dépôt.

L'échantillon	Observation	TH en F°	L'efficacité
MDHA3 (témoin)	Présence de dépôt	185.16	/
A(10 ppm)+ E (10 ppm)	Absence de dépôt	194.17	100%
B(20 ppm)+ E(10 ppm)	Absence de dépôt	194.17	100%
A (10 ppm)+ F(10 ppm)	Absence de dépôt	194.17	100 %
B (20 ppm) +F10 (ppm)	Absence de dépôt	194.17	100%

Le tableau (IV-2) montre que les inhibiteurs de corrosion (E) et (F) n'influencent pas sur l'efficacité des inhibiteurs (A) et (B) à leurs doses optimales.

Ce travail avait pour objectif une étude de formation de dépôt de carbonate de calcium dans l'eau de HASSI MESAOUUD et de prévenir les problèmes de bouchage de canalisations dans les installations industrielles causées par ce dépôt.

L'analyse chimique de l'eau (MDHA3) montre que l'eau est très dure avec un pH neutre ce qui confirme la formation de dépôt de carbonate après un chauffage de l'eau à 80 °C.

Dans l'étude pratique, nous avons testés des produits anti-dépôts, d'après les résultats, les inhibiteurs de dépôt de carbonate (A) et (B) sont retenus comme meilleurs parmi les produits proposés. Ils atteignent une efficacité de (100 %) pour des petites doses comparant avec les autres inhibiteurs (C) et le (D) qui présentent une très faible efficacité à des doses importantes dans les mêmes conditions de pH, de température et de la concentration.

L'efficacité des deux produits A et B reste inchangé en présence des inhibiteurs de corrosion.

Les différences de concentration optimale sont dues à plusieurs facteurs, citant :

- La concentration de la matière active du produit.
- Le mécanisme d'inhibition de dépôt.

ANNEXE I : le mode opératoire de l'analyse chimique d'eau (MDHA3)

Les méthodes d'analyses suivies :

1) La volumétrie :

1-1) **Méthode complexométrique** :

• **Dosage de Calcium (Ca²⁺)** :

Principe : La complexion du calcium avec l'E.D.T.A.

Réactifs :

- Solution d'E.D.T.A (acide éthylène diamine tétracétique) à 0.01N
- Solution de NaOH (PH=12).
- T.E.A (triethanolamine).
- Murixid (indicateur coloré).

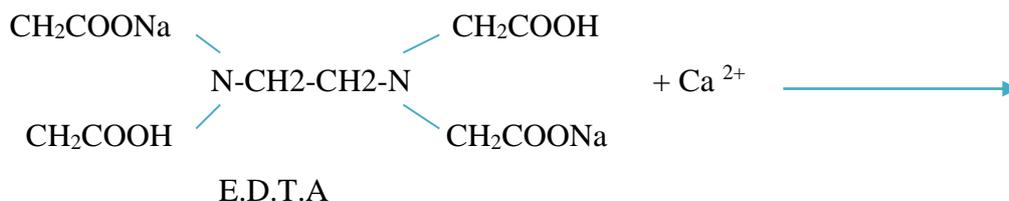
Appareillage :

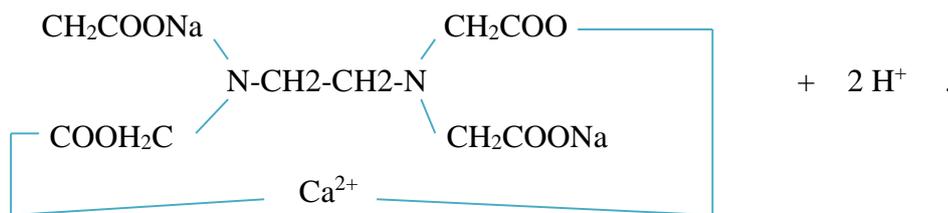
- Dosimètre.
- Agitateur.
- Barreaux magnétiques.

Mode opératoire :

Dans un bécher, on prend une prise d'essai de 20 ml, on ajoute quelques gouttes de NaOH (hydroxyde de sodium) car dans ce milieu (PH=12) la réaction se passe complètement, puis on rajoute quelques gouttes de T.E.A qui fait complexer les ions de fer pour qu'ils ne rentrent pas dans la réaction, ensuite on rajoute une pincée de Murixid qui donne au mélange la couleur rose .on dose le mélange obtenu par l'E.D.T.A jusqu'au virage de la couleur vers le violet et on note le volume d' E.D.T.A correspondant.

Mécanisme de la réaction :





Expression des résultats :

$$[\text{Ca}^{2+}] \text{ (mg/l)} = \frac{\text{V.N.D.} \cdot 40,08 \cdot 10^3}{\text{P.E}}$$

V : volume versé de l'E.D.T.A

N : Normalité de l'E.D.T.A à 0.01N.

D : La dilution.

P.E : prise d'essai.

40.08 : Masse molaire de Ca^{2+} .

- **Dosage de Magnésium (Mg^{2+}) :**

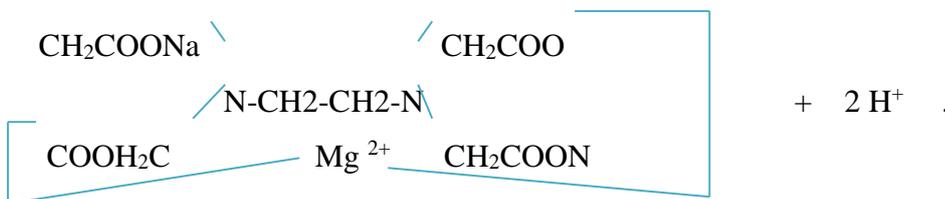
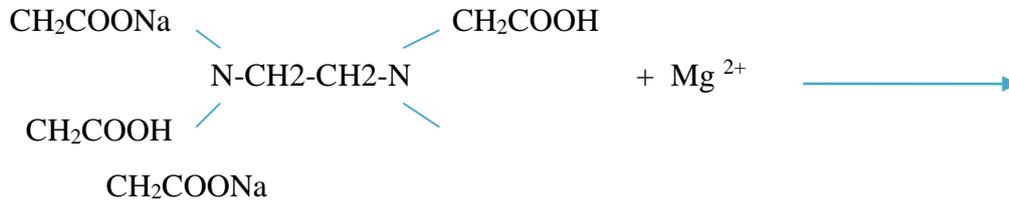
Principe : La complexation du Magnésium avec l'E.D.T.A.

Réactifs :

- Solution d'E.D.T.A à 0.01N
- Solution tampon ammoniacal ($\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$) à PH=10.
- T.E.A (triéthanolamine).
- Solution de N.E.T (noir d'ériochrome).

Appareillage : Le même que le Calcium.

Mode opératoire : On procède de la même manière que celle de calcium, sauf qu'on doit utiliser une solution tampon ammoniacal à PH=10 car à cette valeur de PH le magnésium se complexe et la réaction est complète, et comme indicateur coloré on utilise le N.E.T, on titre par l'E.D.T.A jusqu'au virage de la couleur du rouge vers le bleu. On note le volume versé.

Mécanisme de la réaction :**Expression des résultats :**

$$[\text{Mg}^{2+}] \text{ (mg/l)} = \frac{(\text{V}_1 - \text{V}_2) \cdot \text{N} \cdot \text{D} \cdot 24.32 \cdot 10^3}{\text{P.E}}$$

V_1 : volume de l'E.D.T.A versé pour le dosage de $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$.

V_2 : volume de l'E.D.T.A versé pour le dosage de Ca^{2+} .

N : Normalité de l'E.D.T.A à 0.01N.

D : La dilution.

P.E : prise d'essai.

24.32: Masse molaire de Mg^{2+} .

- **Dosage de Fer (Fe^{2+}) :**

Principe : Le but derrière ce dosage est de complexer le Fer, et puisque ce dernier existe sous deux formes (Fe^{2+} et Fe^{3+}), il faut avoir une seule forme en oxydant le Fe^{2+} en Fe^{3+} selon la réaction : $\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + 1\text{é}$

Réactifs :

- Solution d'E.D.T.A (0.01N).
- Acide chlorotique HCl.
- Acide nitrique HNO₃.
- Solution de NaOH à 10%.
- Acide sulfosalicylique.

Appareillage :

- Burette
- Agitateur.
- Plaque chauffante.
- Barreaux magnétiques.

Mode opératoire :

On prélève 50 ml d'eau à analyser dans un bécher, on rajoute 10 gouttes de HCl et on porte à ébullition, puis on rajoute 5 gouttes de HNO₃ et on le laisse encore bouillir, ce milieu permet de transformer tous les ions Fe²⁺ en Fe³⁺ et devient trop acide, pour cela on ajoute la solution de NaOH afin d'augmenter le PH à 2.5, puis pour tester la présence de fer, on ajoute quelques gouttes d'acide sulfosalicylique, la solution se colore en rouge brique (s'il n'ya pas de coloration donc la solution ne contient pas le fer).

On titre par l'E.D.T.A jusqu'à la disparition complète de la couleur.

Mécanisme de la réaction :**Expression des résultats :**

$$[\text{Fe}^{2+}] (\text{mg/l}) = \frac{\text{V.N.D.55.85.10}^3}{\text{P.E}}$$

V : volume versé de l'E.D.T.A

N : Normalité de l'E.D.T.A à 0.01N.

D : La dilution.

P.E : prise d'essai.

55.85 : Masse molaire de Fe²⁺.

Remarque : pour l'eau d'injection on n'a pas effectué l'analyse de fer car elle ne le contient pas.

1-2) Méthode argentométrique :

- Dosage des chlorures :

Principe : le dosage consiste à former un précipité de l'ion Ag^+ avec l'ion à doser en employant comme titrant le nitrate d'argent, le volume dépensé de celui-ci permet de déterminer la concentration de l'échantillon à doser.

Réactifs :

- Chromate de potassium (K_2CrO_4).
- Nitrate d'argent (AgNO_3).

Appareillage :

- Burette
- Agitateur.
- Plaque chauffante.
- Barreaux magnétiques.

Mode Opérateur :

On prélève 20 ml d'eau à analyser, en lui rajoute 3 gouttes de K_2CrO_4 comme indicateur, on obtient une couleur jaune. On procède ensuite au titrage par la solution de AgNO_3 , on arrête le titrage lorsqu'on aura un changement de couleur vers le rouge brique et on note le volume de AgNO_3 versé.

Mécanisme de la réaction :



Expression des résultats :

$$[\text{Cl}^-] \text{ (mg/l)} = \frac{\text{V.N.D.} \cdot 35.457 \cdot 10^3}{\text{P.E}}$$

V : volume versé d'AgNO₃.

N : Normalité d'AgNO₃ à 0.1N.

D : La dilution.

P.E : prise d'essai.

35.457: Masse molaire de Fe²⁺.

1-3) Méthode acidimétrique :

- **Dosage des carbonates et des bicarbonates :**

Principe : Le PH de la solution détermine la teneur en carbonates et bicarbonates :

- Si le PH est supérieur à 8.3, la solution contient les carbonates.
- Si le PH est compris entre 4.3 et 8.3, la solution contient les bicarbonates.
- Si le PH est inférieur à 4.3, la solution ne contient ni les carbonates, ni les bicarbonates.

Réactifs :

- Solution de HCl (0.05N).

Appareillage :

- PH mètre.
- Dosimètre.

Mode opératoire : on prélève un échantillon de 50 ml de notre eau à analyser dans un bécher et on mesure son PH à l'aide d'un PH mètre.

Si on trouve un PH de la solution supérieur à 8.3, on dose avec le HCl pour abaisser le PH à 8.3, et le volume versé servira à calculer la quantité des carbonates dans la solution.

Si on trouve un PH supérieur à 4.3, on dose avec le HCl jusqu'à l'obtention d'une valeur de PH égale à 4.3, on note le volume versé pour calculer la teneur en bicarbonates dans la solution.

Mécanisme de la réaction :**Expression des résultats :**

$$[\text{CO}_3^{2-}] \text{ (mg/l)} = \frac{\text{V.N.60.10}^3}{\text{P.E}} \quad , \quad [\text{HCO}_3^-] \text{ (mg/l)} = \frac{\text{V.N.61.10}^3}{\text{P.E}}$$

V : volume versé de HCl.

N : Normalité de HCl à 0.05N.

P.E : prise d'essai.

60: Masse molaire de CO_3^{2-}

61: Masse molaire de HCO_3^- .

1) La gravimétrie :

- **Dosage des sulfates :**

Principe : Précipitation des ions sulfates par le BaCl_2 et pesage du précipité de sulfate de baryum ainsi formé.

Réactifs :

- Solution de HCl .
- Solution de BaCl_2 à 20% .

Appareillage :

- Béchers.
- Four
- Dessiccateur.
- Creusets en platines.
- Balance analytique.
- Burette.
- Barreaux magnétiques.
- Papiers filtres sans cendres.

Mode opératoire :

On prend 50 ml d'eau à analyser, On lui rajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique pour avoir un milieu acide et on le porte à ébullition. Après refroidissement on rajoute 20 ml de BaCl₂, Si on aura un précipité blanc (donc les sulfates existe dans notre échantillon), on procède alors à une filtration sur deux papiers filtres sans cendres, On met le précipité dans un creuset en platine préalablement taré et ensuite on le calcine dans un four électrique à une température de 850°C pendant 45 mn pour bruler les matières organiques.

On met ensuite les creusets en platine dans un dessiccateur pour refroidir et éliminer l'humidité pendant 20 mn, le poids de BaSO₄ est obtenu par la différence entre la tare du creuset vide et le poids total obtenu après calcination.

Mécanisme de la réaction :**Expression des résultats :**

$$[\text{SO}_4^{2-}] \text{ (mg/l)} = \frac{(\text{P}_1 - \text{P}_2) \cdot \text{D} \cdot 20.576.20}{\text{P.E}}$$

P₁ : poids du creuset vide +dépôts.

P₂ : poids du creuset vide.

D : Dilution.

P.E : Prise d'essai.

Remarque :

Lors de l'ajout de BaCl₂ à l'eau de gisement, on n'a pas obtenu un précipité blanc, la solution est restée tel qu'elle est ce qui indique qu'elle ne contient pas les sulfates.

- **L'extrait sec :**

IL caractérise la quantité totale des sels dissous, il a pour but de transformer tous les ions présent dans la solution en fluorures non hygroscopiques.

Réactifs :

- Fluorure de sodium NaF.

Appareillage :

- Capsule anti-grimpante.
- Etuve.
- Dessiccateur.

Mode opératoire :

On introduit une pincée de NaF dans une capsule anti-grimpante qu'on la met dans l'étuve pendant une heure à 105°C. Après refroidissement dans le dessiccateur on pèse la capsule et on note P₁.

Ensuite, on introduit une prise d'essai de 10 ml d'eau à analyser dans la capsule précédente et on la remet à l'étuve jusqu'à évaporation totale de l'eau, on pèse pour déterminer le poids P₂.

Expression des résultats :

$$\text{La teneur en extrait sec (mg/l)} = \frac{dp.D.1000}{P.E}$$

dp : la différence de poids (P₁-P₂)

D : Dilution.

P.E : Prise d'essai.

2) La photométrie de flamme :

- **Dosage de sodium et de potassium :**

Principe : on mesure l'intensité de différentes concentrations de la solution de sodium et de potassium à l'aide d'un spectrophotomètre de flamme, puis on trace les courbes d'étalonnage afin de déduire la concentration inconnue en sodium et potassium de notre eau à analyser à partir de cette courbe.

Appareillage :

- Photomètre de flamme.

Mode opératoire :

- On allume le photomètre et on patiente jusqu'à ce que la l'intensité de la flamme se stabilise.
- On immerge le tube inspiratoire de l'appareil de mesure dans chacune des solutions de sodium de différentes concentrations déjà préparé (2ppm,4ppm,6ppm,8ppm et 10 ppm) après avoir l'immerger dans de l'eau distillé de la même manière a chaque fois (cela permet de laver le photomètre et de remettre l'aiguille a zéro).

- On fait la même chose pour nos échantillons d'eau à analyser de concentrations inconnues.
- On lit à chaque fois qu'on fait cette opération, la mesure affichée et on la note.
- Ensuite on trace la courbe d'étalonnage (la concentration en fonction de lecture).

ANNEXE II. La fiche technique des quatre inhibiteurs A, B, C, D.**L'inhibiteur A :**

Informations sur les propriétés physiques et chimiques essentielles

Couleur	Incolore à jaune
État physique	Liquide
Odeur	Douce
Point de fusion/point décongélation	-3 °C
Point d'éclair	> 100 °C P-M(CC)
Taux d'évaporation	< 1 (Éther = 1)
Pression de vapeur 1	8 mm Hg
Pression de vapeur temp.	21 °C
Densité de vapeur	< 1 (Air = 1)
Densité relative	1,27
Température pour densité relative	21 °C
Solubilité(s)	100 %
Viscosité	22 cps

L'inhibiteur B :

ASPECT	:	Liquide
COULEUR	:	Foncé. Marron.
ODEUR	:	Caractéristique. Amine.
SOLUBILITÉ	:	Soluble dans l'eau.
VALEUR pH, SOLUTION CONCENTRÉE		3.4-5.4

STABILITÉ :

Stable à température normale et l'emploi recommandé.

CONDITIONS À ÉVITER :

Éviter les températures excessives pendant de longues périodes.

Polymérisation dangereuse

Ne polymérise pas.

Produit de décomposition dangereux

Oxydes de : Carbone. Azote. Phosphore.

L'inhibiteur C :

Apparence :	liquide jaune clair.
Odeur	Douce
pH à 25°C (solution 100%):	7.1
pH en solution aqueuse	6,9 (5%)
Point de fusion/point de congélation	-3 °C
Densité à 20°C (g/cm ³):	1.05-1.20

L'inhibiteur D :

Informations sur les propriétés physiques et chimiques essentielles

Aspect	liquide
Couleur	ambre
pH	1 - 2(pur)
Point d'ébullition	> 100 °C
Pression de vapeur	0,0 h Pa 20 °C
Température d'auto-	> 100 °C > 100 °C

Stabilité et réactivité :

A) Réactivité :

Pas de réactions dangereuses connues dans les conditions normales d'utilisation.

B) Stabilité chimique :

Stable dans des conditions normales.

C) Possibilité de réactions dangereuses :

Réactions dangereuses

D) Conditions à éviter :

Oxydants

E) Matières incompatibles :

Matières à éviter : Acides forts.

Des bases fortes.

Oxydants forts

F) Produits de décomposition dangereux

Produits de décomposition dangereux : Composés du phosphore

G) Persistance et dégradabilité

Difficilement biodégradable.

ANNEXE III : les tableaux qui résument les résultats de la partie expérimentale.

Tableau

Tableau A. résultat de test d'efficacité d'anti-dépôt A.

La dose de produit (A)	La remarque	TH en f°	L'efficacité (%)
Témoin	Présence de dépôt	185.16	/
50 ppm	Absence de dépôt	194.17	100%
100 ppm	Absence de dépôt	194.17	100%
150 ppm	Absence de dépôt	194.17	100%
200 ppm	Absence de dépôt	194.17	100%

Tableau B. résultat de test d'efficacité d'anti-dépôt B.

La dose de produit (B)	La remarque	TH en f°	L'efficacité (%)
Blanc	Présence de dépôt	185.16	/
50 ppm	Absence de dépôt	194.17	100%
100 ppm	Absence de dépôt	194.17	100%
150 ppm	Absence de dépôt	194.17	100%
200 ppm	Absence de dépôt	194.17	100%

Tableau C. résultat de test d'efficacité d'anti-dépôt C.

La dose de produit (C)	La remarque	TH en f°	L'efficacité (%)
Blanc	Présence de dépôt	185.16	/
50 ppm	Présence de dépôt	185.16	0 %
100 ppm	Présence de dépôt	187.16	22.22%
150 ppm	Présence de dépôt	188.66	38.88 %
200 ppm	Présence de dépôt	188.66	38.88 %

Tableau D. résultat de test d'efficacité d'anti-dépôt D.

La dose de produit (D)	La remarque	TH en f°	L'efficacité (%)
Blanc	Présence de dépôt	185.16	/
50 ppm	Présence de dépôt	185.16	0%
100 ppm	Présence de dépôt	187.16	22.22 %
150 ppm	Présence de dépôt	187.16	22.22 %
200 ppm	Présence de dépôt	187.16	22.22 %

ANNEXE VI : quelques images sur les dépôt de carbonate de calcium.

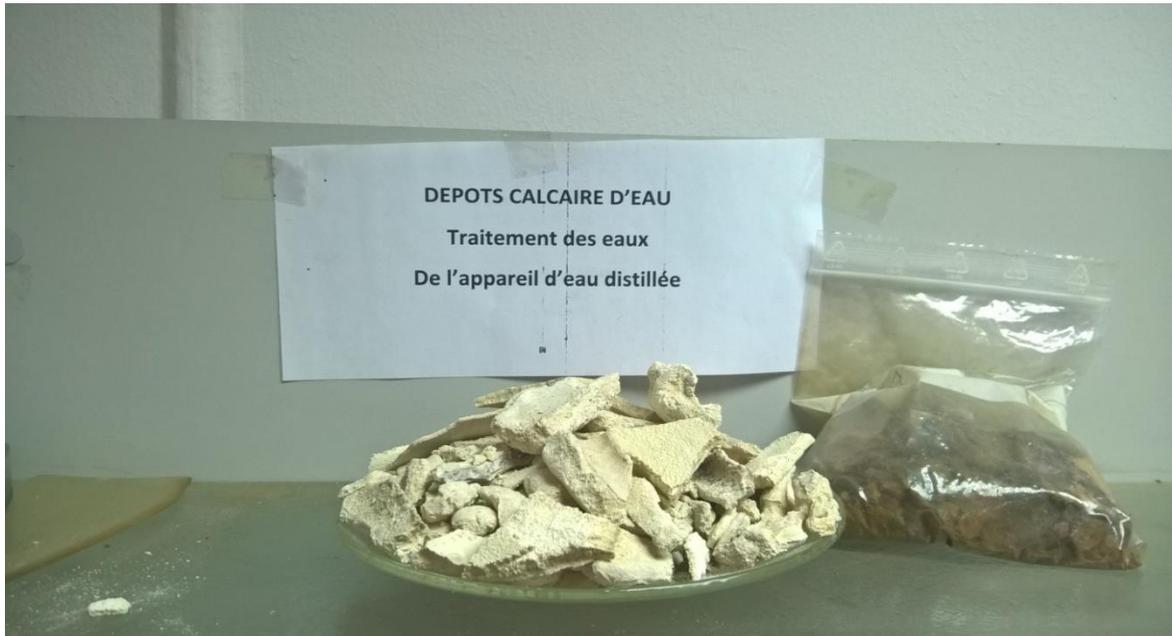


Figure A. Dépôt de calcaire d'eau proviens de l'appareil d'eau distillée



Figure B. Un bouchage de canalisation par un dépôt de carbonate de calcium



Figure C. Image représente l'injection des inhibiteurs dans les tubes



Figure D. Image représente Le teste de l'effet des paramétras sur l'efficacité des inhibiteurs