



UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA

FACULTE DES SCIENCES
ET SCIENCES DE L'INGENIEUR

THE.CH. 07/09

Département de génie des procédés

Mémoire de fin d'études
en vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Spécialité : Chimie

Option : Chimie organique physico-chimie et moléculaire

Présenté par :

ZERROUK Lalmi

Thème

**INHIBITION DE LA DEPOSITION DES SELS INSOLUBLES
AU NIVEAU DES INSTALLATIONS INDUSTRIELLES ET
DES Puits PETROLIERS DE LA REGION OURHOUD**

Soutenu publiquement le : 12 Mars 2008.

Devant le jury composé de:

Mr: M. SAIDI	Professeur	Université de Ouargla	Président
Mr: M. YOUSFI	Maître de conférences	Université de Laghouat	Examineur
Mr: L. SEGNI	Maître de conférences	Université de Ouargla	Examineur
Mr: L. TOUHAMI	Professeur	C. Universitaire d'El-oued	Rapporteur
Mr: A. ARROUSSI	Ingénieur	CRD / Hassi Messaoud	Invité



UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA

FACULTE DES SCIENCES
ET SCIENCES DE L'INGENIEUR

THE.CA. 07/09

Département de génie des procédés

Mémoire de fin d'études
en vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER

Spécialité : Chimie

Option : Chimie organique physico-chimie et moléculaire

Présenté par :

ZERROUK Lalmi

Thème

**INHIBITION DE LA DEPOSITION DES SELS INSOLUBLES
AU NIVEAU DES INSTALLATIONS INDUSTRIELLES ET
DES Puits PETROLIERS DE LA REGION OURHOUD**

Soutenu publiquement le : 12 Mars 2008.

Devant le jury composé de:

Mr: M. SAIDI	Professeur	Université de Ouargla	Président
Mr: M. YOUSFI	Maître de conférences	Université de Laghouat	Examineur
Mr: L. SEGNI	Maître de conférences	Université de Ouargla	Examineur
Mr: L. TOUHAMI	Professeur	C. Universitaire d'El-oued	Rapporteur
Mr: A. ARROUSSI	Ingénieur	CRD / Hassi Messaoud	Invité

REMERCIEMENTS

A la fin de la réalisation de cette étude, je remercie Dieu tout puissant qui m'a donné la force, la volonté et la patience durant toutes ces années d'études.

Que Pr. T. LANEZ, Professeur au centre universitaire d'El-oued, trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance. Ses encouragements, mais aussi ses critiques, ont largement contribué à l'aboutissement de ce mémoire. A travers cette année, j'ai pu apprécier le directeur de mémoire tout autant que sa personne.

Je remercie également Mr. A. ARROUSSI, chef du Département Analyses, SH/CRD, pour l'accueil qu'il a réservé au sein de sa structure. Ses encouragements, sa sensibilisation à la recherche et à l'innovation, qui ont permis la réalisation de ce mémoire.

Je remercie Mr. M^{ed}. ZERROUK chef de service huile et gaz, SH/CRD; pour son aide et ses conseils, Ses encouragements.

mes remerciements également aux membres du jury. Merci à vous Mr/ M.SAIDI Professeur à l'université de Kasdi merbah de Ouargla, d'avoir accepté d'assurer la responsabilité de président de jury. Je tiens également à remercier Mr: M. YOUSFI . maître de conférences à l'université de Laghouat, et Mr: L.SEGNI maître de conférences à l'université de Kasdi merbah de Ouargla, qu'ils ont accepté d'examiner mon travail

J'adresse, également mes sincères remerciements à Mr. M^{ed}. Meheoi et Mr. Kot Abdelhamid ingénieurs d'analyses, de m'avoir accueilli au laboratoire d'ADE à El-oued

Je n'oublis pas mes proches, sans ce mémoire n'aurait peut-être jamais réalisé, je les remercie de j'avoir soutenus durant la phase finale de rédaction qui fut longue et souvent assez décourageante.

Résumé

Les dépôts à base de sulfate de calcium posent beaucoup de problèmes au niveau des puits pétroliers et des installations de production et de traitement des hydrocarbures.

Dans ce travail on fait une étude d'inhibition du dépôt de sulfate de calcium par trois produits commerciaux à savoir NALCO6561, AD32, et SI4012 et par un composé synthétisé de famille de ferrocènes.

- Synthèse de (cation) ferrocénylméthyltriméthylamonium(anion)I⁻ à partir de ferrocène.
- Etude de l'inhibition par NALCO6165 sur le sulfate de calcium, la concentration optimale à température ambiante à 28°C est de 10 ppm pour un taux d'inhibition égal à 91.79% et à température de réservoir 90°C est entre 10 et 20ppm pour un taux d'inhibition compris entre 93.35 et 95.86%.
- Etude de l'inhibition par AD32 sur le sulfate de calcium, la concentration optimale à température ambiante 28°C est 10 à 20ppm pour un taux d'inhibition compris entre 86.73 et 89.60% et à température de réservoir 90°C est de 10 ppm pour un taux d'inhibition égal à 92.30%
- Etude de l'inhibition par SI4012 sur le sulfate de calcium, la concentration optimale à température ambiante 28°C est entre 10 et 20ppm pour un taux d'inhibition compris entre 88.73 et 92.34% et à température de réservoir 90°C est de 10 ppm pour un taux d'inhibition égal à 92.97%
- Etude de l'inhibition par (cation) ferrocénylméthyltriméthylamonium (anion) I⁻ sur le sulfate de calcium , la concentration optimale à température ambiante 28°C est de 15 ppm pour un taux d'inhibition égal à 89.04% et à température de réservoir 90°C est de 15ppm pour un taux d'inhibition égale à 90.03%.

ملخص

تشكل الرواسب كبريتات الكالسيوم عدة مشاكل على مستوى الآبار البترولية و منشآت الإنتاج و معالجة الكربوهيدرات .

تطرقنا في هذا العمل إلى دراسة تثبيط رواسب كبريتات الكالسيوم عن طريق ثلاثة مثبطات تجارية وهم SI4012,AD32,NALCOC6165 و عن طريق مادة مصنعة من عائلة الفيروسان.

➤ تصنيع I^- (anion) ferrocénylméthyltriméthylamonium (cation) انطلاقا من الفيروسان .

➤ دراسة تثبيط عن طريق NALCOC6165 على كبريتات الكالسيوم, التركيز الحدي عند درجة حرارة الجو $28^{\circ}C$ هي 10ppm مع نسبة التثبيط تساوي إلى 91.79 % و عند درجة حرارة $90^{\circ}C$ هو ما بين 10ppm و 20 ppm مع نسبة التثبيط هي ما بين 93.35 و 95.86 %.

➤ دراسة تثبيط عن طريق AD32 على كبريتات الكالسيوم, التركيز الحدي عند درجة حرارة الجو $28^{\circ}C$ هو ما بين 10ppm و 20ppm مع نسبة التثبيط هي ما بين 86.73 و 89.60 % و عند درجة حرارة $90^{\circ}C$ هي 10ppm مع نسبة التثبيط تساوي إلى 92.30 %.

➤ دراسة تثبيط عن طريق SI4012 على كبريتات الكالسيوم, التركيز الحدي عند درجة حرارة الجو $28^{\circ}C$ هو ما بين 10ppm و 20ppm مع نسبة التثبيط هي ما بين 88.73 و 92.34 % و عند درجة حرارة $90^{\circ}C$ هي 10ppm مع نسبة التثبيط تساوي إلى 92.97 %.

➤ دراسة تثبيط عن طريق I^- (anion) ferrocénylméthyltriméthylamonium (cation) على كبريتات الكالسيوم, التركيز الحدي عند درجة حرارة الجو هي 15ppm مع نسبة التثبيط تساوي إلى 89.04 % و عند درجة حرارة $90^{\circ}C$ هي 15ppm مع نسبة التثبيط تساوي إلى 90.03 %.

Listes des figures

	P
Fig.I.01 : Coupe d'un gisement d'hydrocarbures typique.....	3
Fig.I.02 : Maintien de pression par injection d'eau à la base du gisement.....	7
Fig.II.01 : Echantillons des dépôts.....	10
Fig.IV.01: Variation du poids du dépôt (CaSO ₄) formé en fonction de la concentration d'inhibiteur NALCO C6165.....	44
Fig.IV.02: Variation de taux d'inhibition avec la concentration de l'inhibiteur NALCO C6165.....	45
Fig.IV.03: Variation de la solubilité des sulfates en fonction de la concentration de l'inhibiteur NALCO C6165.....	45
Fig.IV.04: Variation de concentration d'inhibiteur/recouvrement Θ avec la concentration de l'inhibiteur NALCO C6165.....	46
Fig.IV.05: Variation du poids du dépôt (CaSO ₄) formé en fonction de la concentration d'inhibiteur AD32.....	47
Fig.IV.06: Variation de taux d'inhibition avec la concentration de l'inhibiteur AD32.....	48
Fig.IV.07: Variation de la solubilité des sulfates en fonction de la concentration de l'inhibiteur AD32.....	48
Fig.IV.08: Variation de concentration d'inhibiteur/recouvrement Θ avec la concentration de l'inhibiteur AD32.....	49
Fig.IV.09: Variation du poids du dépôt (CaSO ₄) formé en fonction de la concentration d'inhibiteur SI4012.....	50
Fig.IV.10: Variation de taux d'inhibition avec la concentration de l'inhibiteur SI4012.....	51
Fig.IV.11: Variation de la solubilité des sulfates en fonction de la concentration de l'inhibiteur SI4012.....	51
Fig.IV.12: Variation de concentration d'inhibiteur/recouvrement Θ avec la concentration de l'inhibiteur SI4012.....	52
Fig.IV.13: Variation du poids du dépôt (CaSO ₄) formé en fonction de la concentration d'inhibiteur FMTMA.....	53
Fig.IV.14: Variation de taux d'inhibition avec de la concentration d'inhibiteur FMTMA.....	53
Fig.IV.15: Variation de la solubilité des sulfates en fonction de la concentration d'inhibiteur FMTMA.....	54
Fig.IV.16: Variation de la concentration d'inhibiteur/recouvrement avec la concentration d'inhibiteur FMTMA.....	55
Fig.IV.17: Variation du poids du dépôt (CaSO ₄) formé en fonction de la concentration d'inhibiteur NALCOC6165 à 90°C.....	56
Fig.IV.18: Variation de taux d'inhibition avec la concentration d'inhibiteur NALCOC6165 à 90°C.....	57

Fig.IV.19: Variation de la solubilité des sulfates en fonction de la concentration de l'inhibiteur NALCOC6165 à 90°C.....	57
Fig.IV.20: Variation du poids du dépôt (CaSO ₄) formé en fonction de la concentration d'inhibiteur AD32 à 90°C.....	58
Fig.IV.21: Variation de taux d'inhibition avec la concentration de l'inhibiteur AD32 à 90°C	59
Fig.IV.22: Variation de la solubilité des sulfates en fonction de la concentration de l'inhibiteur AD32 à 90°C.....	59
Fig.IV.23: Variation du poids du dépôt (CaSO ₄) formé en fonction de la concentration d'inhibiteur SI4012 à 90°C.....	60
Fig.IV.24: Variation de taux d'inhibition avec la concentration de l'inhibiteur SI4012 à 90°C	61
Fig.IV.25: Variation de la solubilité des sulfates en fonction de la concentration de l'inhibiteur SI4012 à 90°C.....	61
Fig.IV.26: Variation du poids du dépôt (CaSO ₄) formé en fonction de la concentration d'inhibiteur FMTMA à 90°C.....	62
Fig.IV.27: Variation du taux d'inhibition avec la concentration d'inhibiteur FMTMA à 90°C	63
Fig.IV.28: Variation de la solubilité des sulfates en fonction de la concentration d'inhibiteur FMTMA à 90°C.....	63

Liste des tableaux

Tableau.II.01. Formes des phosphates condensés utilisées comme anti-dépôts.....	25
Tableau.II.02. Les organophosphonates utilisés comme anti-dépôts.....	27
Tableau IV.01: Variations du poids du dépôt (CaSO ₄) formé, le taux d'inhibition et la solubilité des sulfates avec la concentration d'inhibiteur NALCO C6165.....	44
Tableau IV.02: Variation de la concentration (inh)/le recouvrement θ avec la concentration d'inhibiteur NALCO C6165.....	46
Tableau IV.03: Variations du poids du dépôt (CaSO ₄) formé, le taux d'inhibition et la solubilité des sulfates avec la concentration d'inhibiteur AD32.....	47
Tableau IV.04: Variation de la concentration(inh)/le recouvrement θ avec la concentration d'inhibiteur AD32.....	49
Tableau IV.05: Variations du poids du dépôt (CaSO ₄) formé, le taux d'inhibition et la solubilité des sulfates avec la concentration d'inhibiteur SI4012.....	50
Tableau IV.06: Variation de la concentration (inh)/le recouvrement θ avec la concentration d'inhibiteur SI4012.....	52
Tableau IV.07: Variations du poids du dépôt (CaSO ₄) formé, le taux d'inhibition et la solubilité des sulfates avec la concentration d'inhibiteur FMTMA.....	53
Tableau IV.08: Variation de la concentration (inh)/le recouvrement θ avec la concentration d'inhibiteur FMTMA.....	54

Tableau IV.09: Variations du poids du dépôt (CaSO ₄) formé, le taux d'inhibition et la solubilité des sulfates avec la concentration d'inhibiteur NALCOC6165 à 90 °C.....	56
Tableau IV.10: Variations du poids du dépôt (CaSO ₄) formé, le taux d'inhibition et la solubilité des sulfates avec la concentration d'inhibiteur AD32 à 90°C.....	58
Tableau IV.11: Variations du poids du dépôt (CaSO ₄) formé, le taux d'inhibition et la solubilité des sulfates avec la concentration d'inhibiteur SI4012 à 90°C.....	60
Tableau IV.12: Variations du poids du dépôt (CaSO ₄) formé, le taux d'inhibition et la solubilité des sulfates avec la concentration d'inhibiteur FMTMA à 90°C.....	62

Liste des schémas

Schéma II.01: Synthèse organique des organo-phosphonates.....	28
Schéma III.01: Synthèse du ferrocène.....	29
Schéma III.02: La structure de résonance proposée par Kealy et Pauson en 1951.....	29
Schéma III.03: Propriétés physiques du ferrocène.....	30
Schéma III.04: Synthèse de Méthylène-bis-diméthylamine.....	37
Schéma III.05: Synthèse de diméthylaminométhylferrocène.....	38
Schéma III.06: Synthèse d'iodure du ferrocénylméthyltriméthylamonium.....	39

Sommaire

TITRE	PAGE
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des schémas	
Introduction générale.....	1

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE I : GENERALITES SUR L'INJECTION D'EAU

I-1- Définition d'un gisement	3
I-2- Introduction	3
I-3 Les buts de l'injection d'eau	4
I-4 Causes essentielle de colmatage du réservoir.....	5
I-5 Influence de la nature de l'eau.....	5
I-6 Choix de l'eau comme agent balayage	6

CHAPITRE II : FONDEMENT DU DEPOT

II-1- Généralité sur le fluide pétrolier et la forme de dépôt	8
II-2- les dépôts	8
II-3- Etapes de formation de dépôts.....	9
II-4- L'origine de dépôt	10
II-5- Les dépôts provenant de la qualité de l'eau	11
II-6- La solubilité des sels	12
II-7- Les facteurs principaux conduisant aux dépôts de sels.....	13
II-7-1- Influence de la température.....	13
II-7-2- Influence de la pression.....	13
II-7-4- Influence du PH.....	13
II-8- Les différentes formes (structures) des dépôts de sels.....	13
II-9- Les principaux types de dépôts de sels minéraux.....	14
II-9-1- Chlorure de sodium	14
II-9-2- Dépôts de carbonates.....	14
II-9-3- Dépôts de sulfates.....	15
II-10- Conséquences liées aux dépôts de sels.....	16
II-10-1- Bouchage des échangeurs de chaleur.....	16
II-10-2- La corrosion.....	16
II-11- Les méthodes utilisées pour éliminer les dépôts de sels.....	17
II-11-1- Nettoyage mécanique.....	17
II-11-2- Nettoyage chimique.....	18
II-12- Méthodes de protection contre la formation des dépôts.....	18
II-12-1- Traitement des eaux industrielles.....	18
II-12-2- Les inhibiteurs de dépôts (anti-dépôts)	19
II-12-2-1-Comment les inhibiteurs de dépôts fonctionnent.....	20

II-12-2-2-Mécanismes d'inhibition	21
II-12-2-3- Types d'inhibiteurs des dépôts	21
A- L'EDTA. Acide Ethylène Diamino-tétra-acétique et ses sels de sodium.....	21
B- Les acides polybasiques.....	22
C- Les polyélectrolytes.....	22
D- Les composés phosphorés.....	23
D-1- Les phosphates condensés.....	24
D-2- les organo-phosphonates.....	26

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE III: SYNTHÈSE DE (CATION) FERROCENYLMETHYLTRIMETHYLAMONIUM (ANION) I

III-1- La découverte du ferrocène.....	29
III-2- Propriétés physiques du ferrocène.....	29
III-3- La synthèse du ferrocène.....	31
III-3-1- Le processus chimique.....	31
III-3-2- Le processus Electrochimique.....	32
III-3-3- Autre méthode de synthèse.....	33
III-4- Applications du ferrocène.....	33
III-4-1- Synthèse de Chloro- et Fluorocarbonylferrocène comme intermédiaires.....	33
III-4-2- Le ferrocène en polymères.....	33
III-4-3- Utilisation des dérivés ferrocéniques en chimie pharmaceutique.....	34
III-5- Synthèse de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylamonium.....	34
III-5-1- Conditions générales de travail.....	34
III-5-2- Procédés expérimentaux.....	36

CHAPITRE IV: ETUDE D'INHIBITION

IV-1-Introduction.....	40
IV-2-Le choix d'inhibiteur.....	40
IV-3-Techniques et appareils de mesure	40
IV-4-Déroulement des essais.....	42
IV-5-Etude d'inhibition par NALCO C6165.....	44
IV-5-1-Efficacité d'inhibiteur NALCO C6165.....	44
IV-5-2-Mécanisme d'inhibition du NALCO C6561.....	46
IV-6-Etude d'inhibition par AD32	47
IV-6-1- Efficacité d'inhibiteur AD32	47
IV-6-2-Mécanisme d'inhibition du AD32.....	49
IV-7-Etude d'inhibition par SI4012	49
IV-7-1-Efficacité de l'inhibiteur SI4012	49
IV-7-2-Mécanisme d'inhibition du SI4012.....	51
IV-8-Etude d'inhibition par FMTMA.....	52
IV-8-1-Efficacité d'inhibiteur FMTMA.....	52
IV-8-2-Mécanisme d'inhibition du FMTMA.....	54
IV-9-Influence de la température sur l'inhibition(température du réservoir).....	56

Conclusion..... 66

Références bibliographiques

Annexe

Introduction générale

Les techniques de production primaires par drainage naturel des gisements de pétrole brut ne permettent pas d'extraire plus de 30% de volume brut de pétrole, suite à la diminution de la pression du gisement. Parmi les techniques de récupération les plus utilisées dans notre pays c'est l'injection de fluide dans le gisement où on parle dans ce cas de récupération secondaire, les fluides injectés peuvent être de différentes natures suivant les gisements et suivant leurs disponibilités (eau, gaz naturel, fumée...); les fluides les plus utilisés pour l'injection sont l'eau et le gaz.

Cette large utilisation de l'eau sous pression est justifiée par son faible coût, sa disponibilité en volume suffisante. Mais cette utilisation se trouve systématiquement compromise pour deux (02) inconvénients majeurs :

1- La corrosion dégrade le matériau et réduit sa durée de vie;

2- Le dépôt, suivant les appellations, il a pour inconvénients :

- ❖ Constitution d'une pellicule ou d'une croûte isolante qui freine les échangeurs thermiques;
- ❖ Réduction de la section de passage, donc réduction du débit d'eau (augmentation de sa température) ou bien augmentation des pertes de charge;
- ❖ Possibilité de corrosion sous le tartre;
- ❖ Colmatage de la roche constituant le réservoir pétrolier et restrictions des écoulements des fluides au sein de ce milieu.

Le dépôt pose un problème très important qui issu de l'incompatibilité de deux(02) eaux, par réaction entre deux espèces contenus dans les eaux d'injections (SO_4^{2-}) et les eaux du gisement (Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+}) qui donnent des matériaux insolubles (CaSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4).

Dans le cadre des travaux de recherche relatifs à mettre en place une méthode d'empêcher la déposition de ces dépôts par un traitement physique ou chimique en utilisant des composés organiques de famille de polyphosphonates, polyélectrolytes, et acides polybasiques...etc. Ces produits doivent en premier lieu répondre aux exigences actuelles en matière d'environnement c'est-à-dire ils doivent être non toxiques et biodégradables, en parallèles ils doivent agir vis à vis des différents sels capables de générer ces dépôts tel que les sels de calcium, de baryum et de strontium dont les sulfates sont connus par leur très faible solubilité à haute température.

L'étude comporte deux (02) parties, théorique et pratique. La partie théorique se compose deux (02) chapitres; le premier chapitre donne un aperçu général sur l'injection d'eau; le deuxième chapitre comprend des notions générales sur les dépôts, les types des traitements et protection contre les dépôts, et les types des inhibiteurs utilisés pour empêcher les dépôts. La deuxième partie est une étude expérimentale, se compose deux (02) chapitres aussi; le premier chapitre parle sur les ferrocènes et procédure de synthèse de l'inhibiteur (cation)ferrocénylméthyltriméthylamonium (anion) I⁻; le deuxième chapitre, on a procédé diverses expériences pour l'optimisation des doses des inhibiteurs à savoir NALCO C6561, AD32, SI4012, et (cation)ferrocénylméthyltriméthylamonium (anion) I⁻ synthétisé et connaître leurs mécanismes d'inhibition; et l'influence de la température sur l'inhibition.

***PARTIE
THEORIQUE***

CHAPITRE I:

GENERALITES SUR L'INJECTION D'EAU

I-1-Définition d'un gisement :

Un gisement est un milieu poreux formé d'une ou plusieurs roches souterraines dont les pores contiennent des hydrocarbures liquides et/ou gazeux en général d'origine sédimentaire. Les réservoirs sont souvent hétérogènes, c'est-à-dire qu'ils sont composés de plusieurs couches de roches différentes, chacune caractérisée par sa hauteur, sa saturation en huile, en eau et en gaz, sa compressibilité, sa porosité et sa perméabilité.

Le but de l'étude d'un gisement consiste tout d'abord à déterminer les caractéristiques d'un réservoir (phase d'exploration), pour optimiser la récupération des hydrocarbures. [1]

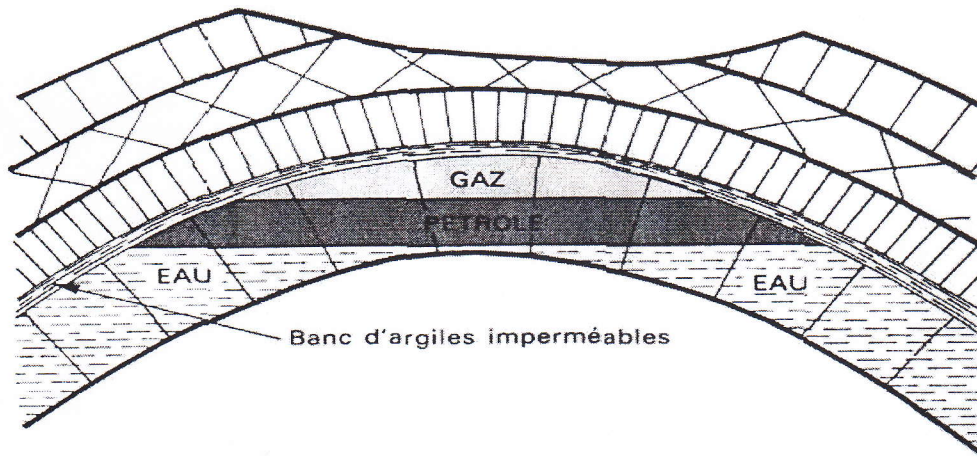


Fig.I.01 : Coupe d'un gisement d'hydrocarbures typique.

I-2-Introduction :

Il arrive fréquemment que la pression statique absolue en tête de puits diminue rapidement au cours de l'exploitation d'un gisement. L'extrapolation de la relation « pression - production cumulée » montre alors que la récupération d'huile en place n'adhère qu'à un très faible pourcentage des réserves estimées à cause de l'insuffisance du drainage naturel qui est une conséquence directe liée à la production de brut. Une des méthodes la plus couramment utilisée pour réaliser cette récupération dite « secondaire » ou « récupération assistée », consiste à injecter dans la formation, de l'eau sous pression qui agit :

- ❖ Soit, par la remontée du plan d'eau existant.
- ❖ Soit, par la poussée radiale, à partir des puits d'injection vers les puits de production, permettant ainsi le maintien de la pression de la couche à une valeur nécessaire et suffisante pour une exploitation par puits éruptifs.

Mais cette technique ne doit pas provoquer le colmatage (obstruction plus ou moins importante des pores) de la roche réservoir, ce phénomène peut être dû, soit aux matières en suspension dans l'eau, soit aux produits de la corrosion des conduites, soit au gonflement à l'eau des argiles de la formation, et dans bien des cas l'eau en place dans le gisement est incompatible avec l'eau injectée.

Les dépôts causés par les diverses réactions physico-chimiques de cette incompatibilité provoquent des dégradations irréversibles particulièrement dangereuses pour les installations de production de fond comme de surface et pour la roche réservoir elle-même.

L'injection d'eau a été appliquée sur de nombreux réservoirs et elle convient pour des huiles dont la viscosité n'est pas trop différente de celle de l'eau. L'addition de polymères à l'eau injectée permet de diminuer le contraste de viscosité entre l'huile et l'eau et par voie de conséquence d'augmenter l'efficacité de balayage et d'élargir le domaine d'utilisation de l'injection d'eau. Des quantités d'eau extrêmement importantes sont quotidiennement utilisées par l'industrie pétrolière du fait que la production d'une tonne de pétrole ne nécessite que quelques tonnes d'eau. Cette large utilisation de l'eau est justifiée par son faible coût, ainsi que sa disponibilité en volumes suffisants.

Au cours des dernières années on a vu également se développer d'autres méthodes d'injection d'eau améliorées, l'injection de micro émulsions et de tensioactifs qui augmentent l'efficacité de déplacement, ainsi que l'injection de solutions alcalines qui agissent par diminution de la tension inter faciale eau-huile ou par augmentation de la mouillabilité à l'eau de la roche.

[2]

Dans le cadre des travaux de recherche relatifs à l'inhibition des dépôts de sulfates sur les champs pétroliers concernés, l'objectif a été de sélectionner et d'adapter aux conditions spécifiques de la production un traitement de prévention des dépôts par injection d'un agent inhibiteur. Elle concerne exclusivement les dépôts de sulfates de calcium pouvant apparaître dans les installations de production par mélange d'eau d'injection très chargée en ion sulfates avec une eau de gisement très concentrée en élément calcium.

I-3-Le but de l'injection d'eau :

L'injection d'eau, qui est le procédé le plus ancien de récupération secondaire, reste le plus employé (80 % de l'huile produite aux Etats-Unis en 1970 l'a été par injection d'eau). Elle permet d'augmenter la récupération d'huile par une amélioration du coefficient de balayage ou de déplacement. Mais, en dehors de cet objectif de récupération secondaire, l'injection d'eau peut être employée pour :

- ❖ Maintenir la pression du gisement si l'expansion de l'aquifère (formation géologique perméable où s'écoule une nappe d'eau souterraine) ne fournit pas suffisamment d'énergie. Il ne s'agit pas là à proprement parler de récupération secondaire mais de maintien de la pression.
- ❖ Eliminer éventuellement l'eau salée contenue dans la production si sa décharge en surface n'est pas possible. [3]

I-4-Causes essentielle de colmatage du réservoir:

- ❖ Matières solides en suspension;
- ❖ *Bactéries sulfato-réductrices (BRS----FeS)*;
- ❖ Sels déposables dans les conditions du fond (T^{urc} , P);
- ❖ Réaction entre deux (02) espèces contenues dans les eaux d'injection (SO_4^{2-}) et les eaux du gisement (Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}) qui donnent des matières insolubles ($BaSO_4$, $SrSO_4$, $Ca SO_4$);
- ❖ Traces d'huile en émulsion qui peuvent colmater les roches;
- ❖ Existence du fer qui donne avec l' O_2 le $Fe(OH)_3$ précipité.

I-5-Influence de la nature de l'eau :

Les descriptions suivantes des différents types d'eau d'injection résument brièvement quelques uns des principaux problèmes qui peuvent être rencontrés.

A- Eaux de nappes phréatiques :

- ❖ Elles sont plus au moins corrosives suivant leur composition et leur aération;
- ❖ Elles peuvent contenir de matières en suspension, ce n'est normalement pas un problème sérieux, d'où la plupart des eaux de sources, ne nécessitent pas de filtration;
- ❖ Les bactéries sulfato-réductrices peuvent poser un problème;
- ❖ Des formations des dépôts peuvent se produire.

B- Eaux de mer :

- ❖ Elles sont saturées d'oxygène, donc très corrosives;
- ❖ Des MES et des organismes se rencontrent dans ce type d'eau. leur quantité est variables suivant les lieux et la profondeur, et une filtration nécessaire;
- ❖ L'eau de mer contient des bactéries sulfato-réductrices et des bactéries aérobies;
- ❖ Des dépôts de carbonates de calcium peuvent se former dans les puits d'injection;
- ❖ Elles présentent une grande concentration des sulfates. Des dépôts de sulfates de calcium sont peu probables dans le système d'injection. Cependant, si l'eau de formation contient suffisamment de baryum ou calcium, le sulfate de baryum et/ou le sulfate de calcium se déposent dans les puits de production.

C- Eaux de surface :

- ❖ Elles sont saturées d'oxygène et leurs corrosivités qui varient avec leurs compositions. sont souvent importantes;
- ❖ Des bactéries se présentent souvent, et il n'est pas de rencontrer des sulfato-réductrices qui croissent sous des dépôts d'aérobies;
- ❖ Des formations des dépôts en font du puits se réduire;
- ❖ Elles contiennent des solides en suspension qui doivent être enlevés;
- ❖ Elles peuvent être la cause du gonflement des argiles et de perte d'injectivité.

E- Eaux huileuses

- ❖ Elles contiennent du H₂S et/ou du CO₂ dessous;
- ❖ Elles peuvent contenir des MES;
- ❖ Des bactéries sulfato-réductrices se rencontrent souvent;
- ❖ L'entraînement d'huile est un problème fréquent.

I-6-Choix de l'eau comme agent de balayage :

Le choix de l'eau comme agent de balayage s'explique par :

- ❖ Sa disponibilité et son faible coût.
- ❖ Son efficacité de déplacement de l'huile (selon son degré de capillarité, de mouillabilité à l'eau et l'hétérogénéité de la roche réservoir).

Mais l'utilisation de l'eau comme agent de maintien de la pression doit satisfaire aux exigences suivantes :

1-Cette eau ne doit pas corroder les installations au point d'affecter leur durée de vie :

- ❖ Par la présence de bactéries sulfato-réductrices ou de fer ;
- ❖ Par la présence des gaz dissous tels que : l'oxygène, le CO₂ et le H₂S.

2-Cette eau ne doit pas provoquer le colmatage du gisement :

- ❖ Par la présence de matières en suspension (MES) ;
- ❖ Par la formation de dépôts résultant de l'incompatibilité de cette eau avec celle du gisement.

3-Elle ne doit pas :

- ❖ Provoquer le gonflement des argiles de la formation, car l'introduction d'une eau étrangère dans un réservoir argileux peut entraîner le gonflement des argiles bentonitiques (bentonite : argile à fort pouvoir absorbant et décolorant) par échange d'ions entre l'eau et l'argile ; il en résulte une réduction de la perméabilité de la roche et

cet effet est sensible au pH du milieu; une eau acide entraînerait une contraction de ces argiles, et une telle eau serait malheureusement fortement corrosive.

Les risques de colmatage les plus grands se situent aux abords des puits d'injection, un traitement a été expérimenté avec succès, qui consiste, à injecter un volume important d'acide chlorhydrique dans la formation avant de commencer l'injection d'eau et à l'y laisser plusieurs heures. Dans la zone considérée, ce traitement protège les argiles d'un gonflement ultérieur sous l'effet de l'injection d'eau.

- ❖ Etre, plus douce que l'eau du gisement.

Pour éviter tous ces problèmes, la composition d'une eau d'injection doit être contrôlée régulièrement par le dosage de tous les éléments liés à ces phénomènes. [4]

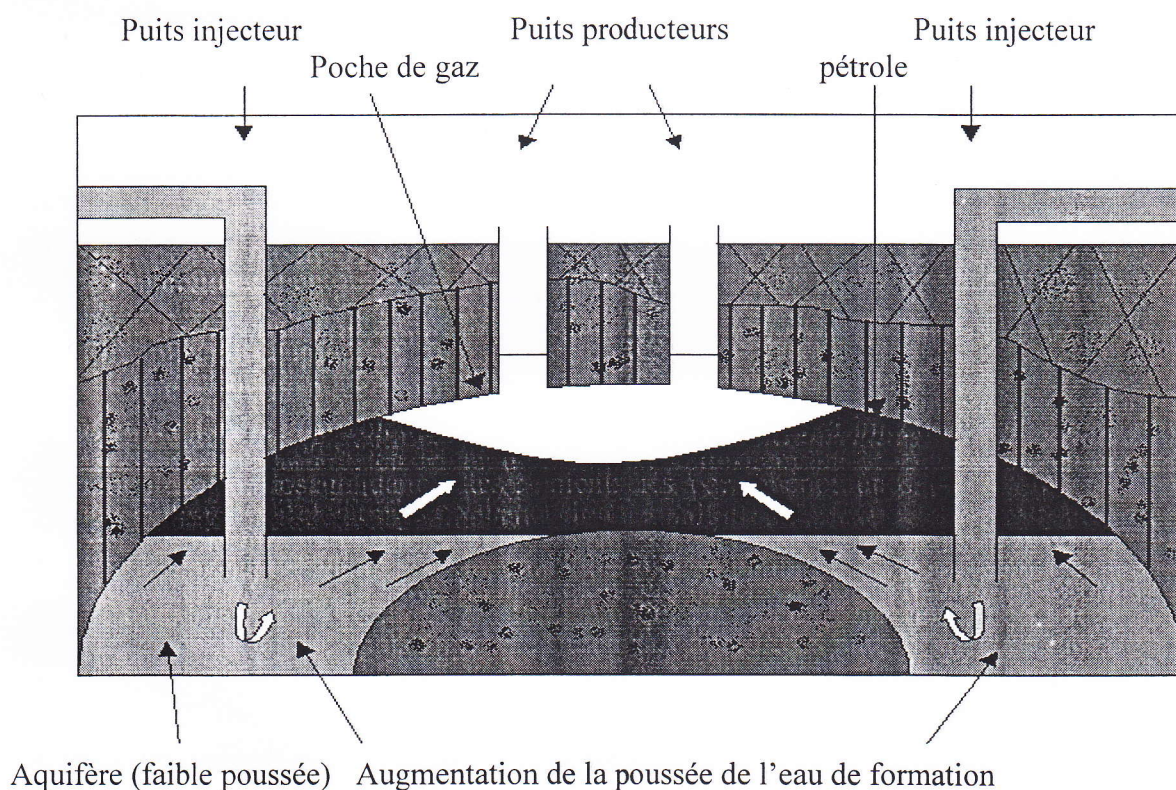


Fig.I.02 : Maintien de pression par injection d'eau à la base du gisement

CHAPITRE II:

FONDEMENT DU DEPOT

II-1- Généralités sur les fluides pétroliers:

Les dépôts formés dans un champ pétrolier reflètent la composition géologique de la formation dans laquelle le pétrole brut a été prélevé, un grand pourcentage de réservoirs pétroliers se trouve dans des régions riches en carbonates, sulfates et silicates, ce qui fournit des concentrations considérables d'anions, et l'abondance des espèces cationiques présentes dans l'entourage de la formation géologique est responsable de la forme que prennent les couches minérales. Ainsi les pourcentages élevés de silice, calcium et fer fournissent les espèces cationiques pour se combiner avec les anions disponibles. Aussi, pendant les longues périodes géologiques, les processus de biodégradation et de filtration aqueuse à travers les différentes couches minérales ont produit des eaux salées, ces eaux salées sont responsables pour beaucoup, de la formation des cristaux dans les pores de la roche.

Pendant le peu de temps durant lequel les fluides contenus dans la formation productrice ont été confinés dans des régions de faible mobilité, le système aura atteint un équilibre apparent. Donc, dans le contexte non géologique du temps, les changements de composition ont approché un état qui paraît être constant, cependant, quand les fluides de la formation trouvent une issue pour s'écouler, tel qu'un puits de pétrole, la dynamique du système change, les gaz et les liquides s'échappent à travers le puits, les pressions et les températures chutent et provoquent un changement des forces de cisaillement. Avec ces changements physiques un changement de l'équilibre pré-établi se produit, et des processus tels que la formation de dépôts et la corrosion démarrent et se répercutent négativement sur la production de brut [5].

II-2- Les dépôts :

Les substances en suspension ou en solution, véhiculées par les eaux sont susceptibles de former des dépôts au contact des parois, on parlera de tartres (Scaling) lorsqu'il s'agira de dépôts de matières dissoutes cristallisant plus au moins correctement au contact des parois et donnant lieu à des revêtements mécaniques résistants et quelques fois très durs.

Les dépôts peuvent être des sels denses de calcium et de magnésium, des composés du fer et d'aluminium, ou de la boue.

Ils peuvent être des huiles ou d'autres contaminants à base d'hydrocarbures provenant du procédé.

Les dépôts causent des pertes d'énergie par suite d'une mauvaise transmission de chaleur, un supplément de consommation d'énergie de pompage et des arrêts pour le nettoyage ou le remplacement du matériel.

Dans les exploitations pétrolières, en particulier lorsque la production du champ est stimulée par injection d'eau dans les structures réservoir, de très graves problèmes d'entartrage peuvent survenir par suite du mélange des eaux de gisement (chaudes et très fortement minéralisées) et des eaux injectées. Les risques des dépôts découlent alors des variations de température consécutives au mélange et de la réaction de double décomposition entre les ions apportés par les deux (02) types d'eaux mélangées.

Aux risques de précipitation de CaCO_3 et CaSO_4 s'ajoutent alors les risques d'apparition de BaCO_3 et BaSO_4 . Il peut même se poser un risque de dépôt de chlorures (NaCl en particulier) au niveau des puits de production si l'eau de gisement est sursaturée par rapport aux conditions de surfaces.

Les causes de la formation des dépôts peuvent être très variées :

- ❖ Concentration excessive en solides;
- ❖ Incompatibilité de l'inhibiteur;
- ❖ Variation des écoulements ;
- ❖ Variations dans la qualité de l'eau d'appoint

II-3-Etapes de formation de dépôts :

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

$$\Phi = C_{\text{Sel}} / C_{\text{P Sel}} \quad [17]$$

Φ : Degré de saturation;

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

$C_{\text{P Sel}}$: Concentration du sel à l'équilibre thermodynamique.

2- Formation du germe: La germination est la période nécessaire pour regrouper des ions ou des molécules à l'intérieur d'un espace supposé sphérique caractérisé par un rayon. La précipitation commence par la formation de germes ou de pont sous forme déterminée et qui caractérisent progressivement. Ils sont constitués par l'association de quelques ions par exemple Ba^{2+} et SO_4^{2-} , ces germes grossissent par fixation (adsorption) de nouveaux ions de Ba^{2+} et SO_4^{2-} le cristal grossit.

3- Croissance du cristal: lorsque les grains de cristal apparaissent, deux facteurs interviennent :

- ❖ La fréquence avec laquelle de nouveaux ions arrivent à la surface du cristal déjà formé, cette fréquence est d'autant plus grande que leur concentration dans la solution est grande. Les grains de cristaux auront tendance à grossir plus vite si les concentrations des ions sont plus importantes.
 - ❖ La vitesse avec laquelle les ions s'ordonnent dans le réseau cristallin. Si le premier facteur est prépondérant, les grains de précipité grossiront sous ordre, et l'on obtiendra des cristaux très irréguliers présentant des cavités et donc une plus grande surface (cristaux poreux). Au contraire, si le deuxième est prépondérant, les cristaux seront réguliers.
- [6-7]

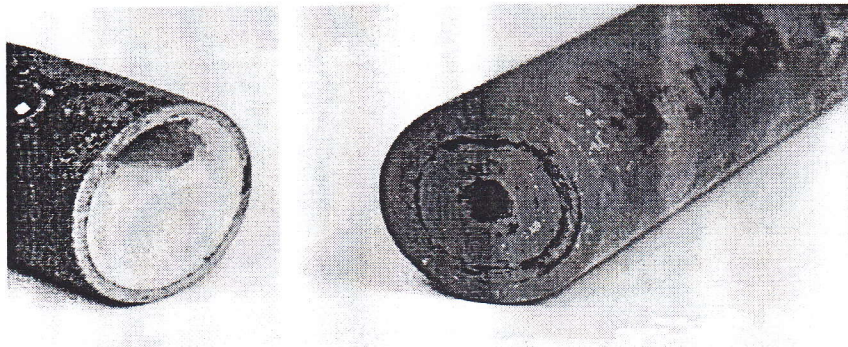


Fig.II.01 : Echantillons des dépôts

II-4-L'origine des dépôts :

II-4-1- Dépôts d'origine naturel :

Les dépôts d'origine naturelle sont rassemblés dans le tableau suivant :

DEPOTS D'ORIGINE NATUREL	
<i>Provenant de l'eau</i>	<i>Provenant de l'air</i>
- Vase	- Gaz
- Boue	- Poussière et poussière de sol
- Matières organiques naturelles	- Matières organiques (végétation)
- Minéraux dissous	- Organismes micro-biologiques
- Organismes micro et macro-biologiques	

II-4-2- Dépôts d'origine artificielle :

Les dépôts d'origine artificielle sont rassemblés dans le tableau suivant :

DEPOTS D'ORIGINE ARTIFICIELLE		
<i>Provenant de l'eau</i>	<i>Provenant de l'air</i>	<i>Provenant du système</i>
- Particules entraînées après passage de l'eau dans le clarificateur	- Gaz organique - Hydrogène sulfuré - Anhydride sulfureux	- Produits de corrosion - Inhibiteurs de corrosion et leurs réactifs
- Polluants - Phosphates - Détergent - Effluents d'égouts	- Gaz carbonique - Ammoniac (NH ₃)	- Produits d'érosion - Autres produits de traitements chimiques

II-5- Les dépôts provenant de la qualité de l'eau :

Les eaux naturelles contiennent toujours, beaucoup d'ions dissous provenant de la solubilisation partielle des roches rencontrées au cours du ruissellement ou de la percolation des eaux météoriques dans les sols.

Parmi les plus fréquemment rencontrés, citons :

- Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻ et CO₃²⁻ pour les anions
- Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺ et Mn²⁺ pour les cations

Si des dépôts se forment à partir de ces eaux, ils seront évidemment constitués des sels les moins solubles que l'on puisse obtenir par combinaison de ces différents ions. Dans l'immense majorité des cas se sera CaCO₃ ou FeCO₃, après apparition du CaSO₄.

CO₃²⁻ et HCO₃⁻ proviennent des carbonates naturels dissous au contact du sol mais aussi du CO₂ atmosphérique selon la réaction suivante :



Le type de dépôt et sa structure dépendent beaucoup de la nature et de l'état de surface des parois.

Si l'on part d'une configuration du système correspondant à l'équilibre, différentes causes peuvent détruire cet équilibre :

- ❖ La variation de température
- ❖ La variation de concentration causée soit par une évaporation soit par un mélange d'eaux de caractéristiques différentes.

- ❖ La variation de la teneur du CO₂ dans la phase gazeuse, est qui est le cas le plus fréquent.

[8]

II-6- La solubilité des sels :

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

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



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

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

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

Par addition de AB ou de tout autre sel contenant l'ion A⁺ ou l'ion B⁻, ou par évaporation, le produit $(A^{m+})^n \cdot (B^{n-})^m$ devient supérieur à K_s, le sel AB précipitera.

Exemple : cas de CaSO₄.

Le produit de solubilité K_s de CaSO₄, à 10² C est :

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

Prenons par exemple une solution contenant 0.4g/l de Ca²⁺. La concentration ionique en Ca²⁺, serait égale à : 0,4/40 = 10⁻² mol/l (M Ca²⁺ = 40 g/mole)

La concentration ionique en SO₄²⁻ correspondant à la solubilité maximale, sera donc, d'après (1) :

$$[SO_4^{2-}] = K_s / [Ca^{2+}] = 1,95 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l, soit en g/l : } 96,1,95 \cdot 10^{-2} = 1,87 \text{ g l.}$$

(M SO₄²⁻ = 96 g/mole)

Si donc, dans une solution contenant 0.4 g /l de Ca²⁺, on ajoute, sous quelque forme que ce soit, plus de 1.87g/l de SO₄²⁻, il y aura précipitation de CaSO₄. Inversement, si à une solution contenant 1.87g/l, de SO₄²⁻, on ajoute plus de 0.4 g/l de Ca²⁺, sous quelque forme que ce soit, il y aura également précipitation de CaSO₄.

Toute variation des conditions thermodynamiques de la solution fera aussi varier K_s et pourra donc provoquer la précipitation ou la solubilisation [8].

II-7- Les facteurs principaux conduisant aux dépôts de sels :

Beaucoup de facteurs contribuent aux problèmes de dépôts et de corrosion. Ceux-ci incluent les conditions de température et de pression, la concentration des ions dissous dans les fractions aqueuses co-produites, et les valeurs très variables du pH.

II-7-1- Influence de la température :

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

Cependant il existe quelques exceptions : les sels courants de calcium tels que $MgCa(CO_3)_2$, $CaCO_3$, $SrSO_4$ et $CaSO_4$ sont moins solubles à chaud.

II-7-2- Influence de la pression :

En règle générale, elle a peu d'influence sur la solubilité des sels. Cependant, les variations de pression provoquent des variations de concentration en gaz dissous, et dans certains cas, des déplacements d'équilibre susceptibles de modifier les conditions de précipitation.

II-7-3- Influence du pH :

Le pH de solution est un facteur important affectant la nature et la concentration des complexes métalliques de sels. Dans beaucoup de cas l'anion contenu dans un complexe peut former un acide faible avec un ion d'hydrogène, de même que vrai dans le cas de l'acide carbonique du carbonate de calcium. Cet acide faible est considérablement plus soluble dans l'eau que le parent de calcium complexe et après peu de temps se décompose en anhydride carbonique et eau. Des effets dissolvants semblables peuvent être attribués à la présence de l'anion d'hydroxyle dans une solution de sels complexes en métal. Ainsi au pH élevé, le taux de change de l'hydroxyle pour des anions de carbonate en tant que ligands complexes est haut. Ce remplacement de carbonate avec des anions d'hydroxyle mène à la plus grande solubilité des sels de baryum. [9]

II-8- Les différentes formes (structures) des dépôts de sels :

La formation des dépôts se manifeste également sous plusieurs formes, parmi lesquelles:

- ❖ Cristaux Homogènes ;
- ❖ Cristaux hétérogènes ;
- ❖ Cristaux de formation continue (couverture uniforme de la surface) ;
- ❖ Cristaux de formation discontinue (couverture non uniforme de la surface) [10].

II-9- Les principaux types de dépôts :

Ce phénomène de déposition des sels provient de deux éléments essentiels, l'eau d'injection et l'eau de gisement.

Quelque soit son utilisation, l'injection d'eau pose de sérieux problèmes d'incompatibilité avec les eaux de gisement.

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

Par contre les eaux d'injection, soit de maintien de pression, soit de lavage contiennent une quantité importante de sulfate sous forme de sulfate de sodium (Na_2SO_4). Tous ces éléments en présence commune et dans des conditions particulières réagissent entre eux et il en résulte de cette réaction la formation de dépôts.

II-9-1-Chlorure de sodium :

Le chlorure de sodium est le sel qui se trouve en plus grande quantité que les autres. Certaines eaux de formation peuvent contenir jusqu'à 350 g/l de NaCl, et atteindre un état de saturation. Ils sont causés par :

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

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

II-9-2-Dépôts de carbonate de calcium:

La formation des cristaux de carbonates de calcium, s'explique par l'existence dans l'eau de gisement une forme soluble de sel (bicarbonate de calcium). Ce dernier est stable dans les conditions de pression et de température existantes au fond du puits.

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



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

La distribution répandue des bicarbonates contenus dans les solutions de saumure de formation favorise l'apparition de dépôts de calcium quand des quantités appréciables de celui-ci deviennent disponibles. [11]

II-9-3-Dépôts de sulfates :

II-9-3-1- Le sulfate de calcium CaSO_4 :

C'est un sel relativement soluble (environ 2g/l) son produit de solubilité est de $6.1 \cdot 10^{-5}$ mol/l mais il suffit qu'il se trouve à une concentration voisine à sa limite de solubilité pour provoquer des dépôts durs et incrustants. La structure cristalline de sulfate de calcium est mono-clinique à mailles très différentes par rapport à celle de BaSO_4 et SrSO_4 .



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, et donc à une précipitation rapide par la suite.

L'augmentation de la température peut également provoquer une précipitation de sulfates de calcium, enfin le précipité peut se former par incompatibilité de deux eaux.

II-9-3-2- Le sulfate de strontium SrSO_4 :

Il est beaucoup moins soluble que le sulfate de calcium son produit de solubilité est de $2.8 \cdot 10^{-7}$ mol/l et présente comme lui une diminution de la solubilité en fonction de la température.



La précipitation de SrSO_4 peut se produire par :

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

Les cristaux de sulfate de strontium sont d'une part orthorhombiques à mailles très voisines, d'autre part ils sont de nature poreuse avec tendance à adsorber les ions étrangers qui peuvent co-précipiter. Les dépôts de SrSO_4 sont pratiquement inattaquables, même par les acides.

II-9-3-3- Le sulfate de baryum BaSO₄ :

En règle générale les problèmes posés par les dépôts de sulfate de baryum proviennent de l'incompatibilité de deux eaux.

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

II-10- Conséquences liées aux dépôts de sel :

Les dépôts de sels présentent généralement les inconvénients suivants au niveau des équipements des unités de traitement du brut :

II-10-1- Bouchage des échangeurs de chaleur :

Les sels qui se trouvent sous forme dissoute dans l'eau se précipitent sur les parois des tubes des échangeurs de chaleur et fours et causent les problèmes suivants :

- ❖ Augmentation des pertes de charge qui implique une réduction de débit ou augmentation de la vitesse de passage (qui gênera le transfert de chaleur).
- ❖ Diminution du coefficient de transfert dans la batterie des échangeurs car les sels sont de mauvais conducteurs de chaleur d'où une augmentation de température de peau ou risque de ruptures des tubes ce qui implique :
 - Le changement des paramètres de marche des unités.
 - L'augmentation de pression des unités de topping dans le cas où il y aurait présence de sel dans les tubes de condenseurs de vapeurs de tête, donc augmentation du coût d'exploitation des unités.

II-10-2- La corrosion :

Sous l'effet de la température les sels MgCl₂, CaCl₂ et NaCl s'hydrolysent en donnant un hydroxyde et de l'acide chlorhydrique (HCl).



La corrosion est provoquée par la condensation des vapeurs de HCl (en solution aqueuse) surtout en tête de colonne de stabilisation et dans les condenseurs de tête.

Le Fer est attaqué suivant la réaction :



La corrosion devient encore plus importante en présence de H₂S



Alors l'HCl formé précédemment entre en réaction avec FeS qui n'est pas soluble dans l'eau :



Les deux réactions s'entretiennent, ainsi la corrosion est plus importante en présence de ces deux acides.

Les conséquences de la non protection des équipements de transport, de stockage et de traitement peuvent être catastrophiques pour les compagnies pétrolières. Il y a eu de nombreux exemples de fuites de pétrole et de dégagement de gaz à cause des éclatements générés par des attaques de corrosion dans les canalisations, les fonds de réservoirs, et les pompes. Ces attaques ont, non seulement, comme conséquence la perte de pétrole brut, mais elles constituent également un vrai risque sur l'environnement. Ainsi, le vrai coût de ces attaques est mesuré aussi bien en termes d'incidences sur l'environnement qu'en termes économiques [12].

II-11- Les méthodes utilisées pour éliminer les dépôts de sels :

L'élimination des dépôts après qu'ils aient été formés par des moyens mécaniques ou chimiques est difficile, onéreuse, et pas toujours possible. L'utilisation des inhibiteurs de dépôts empêchera l'entartrage et/ou la formation de dépôts dans les puits ou les équipements de surface.

II-11-1- Nettoyage mécanique :

Ce procédé utilise une tringle constituée d'une tige d'une longueur d'environ douze mètres; son extrémité est constituée d'un outil en forme d'arêtes tranchantes qui seront en contact avec les dépôts.

Grâce à une grande rotation de la tige et avec l'aide d'un jet d'eau en simultané, on peut éliminer le tartre, cependant ce procédé présente plusieurs inconvénients :

- Nécessite beaucoup de temps, presque un mois ce qui entraîne une perte de la production ou diminution du rendement de l'unité.
- Risque d'abîmer la peau des faisceaux.

II-11-2- Nettoyage chimique :

L'addition d'un acide fort, H_2SO_4 ou HCl , déplace les bicarbonates d'après l'équation suivante :



Le CO_2 formé peut être éliminé par dégazage.

La vaccination par H_2SO_4 pose dans le cas présent un problème particulier lié au fait qu'il substitue dans l'appoint une dureté permanente en CaSO_4 à une dureté temporaire en $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Dans les circuits à forte concentration en bicarbonates de calcium il faut alors fixer le taux limite de l'acide assez bas de façon à éviter le risque d'entartrage par CaSO_4 . [8]

II-12- Méthodes de protection contre la formation des dépôts :**II-12-1- Traitement des eaux industrielles :****II-12-1-1- Décarbonatation à la chaux :**

Le traitement permet d'éliminer les bicarbonates alcalino-terreux, la dureté temporaire et le gaz carbonique :



Le traitement comprend la précipitation et la clarification (séparateur lamellaire).

Cette technique permet d'éliminer les matières en suspension et les colloïdes présents dans l'eau brute, mais elle entraîne un volume important de boues à rejeter

II-12-1-2- Décarbonatation sur résine :

Les bicarbonates des cations alcalins et alcalino-terreux de l'eau sont échangés par passage sur une résine cationique de type carboxylique

**II-12-1-3- Adoucissement par échange d'ions (utilisation des zéolites) : [13]**

Les zéolites sont des produits minéraux complexes du type aluminosilicates hydratés, complexes de certaines roches volcaniques, elles sont capables lorsqu'on les met en contact avec l'eau d'échanger leurs cations avec ceux qui y sont présents, utilisées dans l'industrie comme absorbant, en chimie comme tamis moléculaire, comme catalyseur, etc. Suivant les cas, on peut utiliser les zéolites, soit sous forme de zéolites acide soit sous forme de zéolites sodium

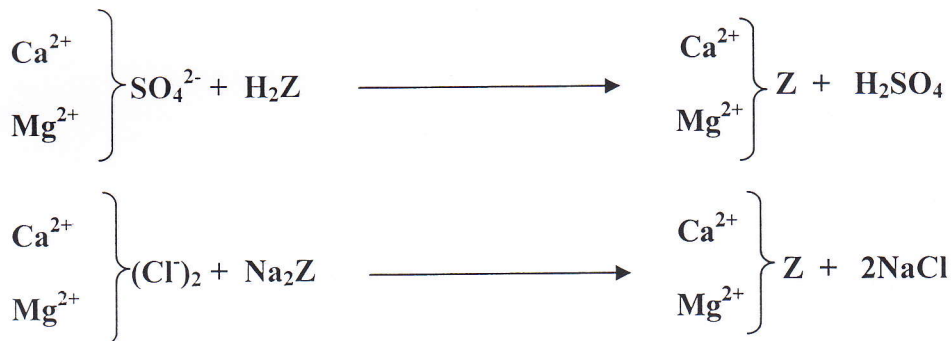
L'échange d'ions s'effectue selon la réaction :



Ou dans le cas d'une zéolite acide :



Les cations présents dans l'eau étant combinés sous forme de sel, au contact des zéolites (acides ou sodiques), il y a libération d'un acide ou d'un sel en plus des zéolites calcium ou magnésium :



II-12-1-4- La déminéralisation totale sur résines :

C'est un procédé de traitement de l'eau qui vise à éliminer totalement les sels qui y sont dissous, la déminéralisation nécessite l'utilisation de deux types de résines; les résines cationiques du type R-H (régénérées au HCl) échangent les cations comme le font les zéolites acides, le procédé est identique à l'adoucissement aux zéolites qui sont souvent remplacées par des résines synthétiques. Une fois débarrassée de ces cations, l'eau passe en suite par des résines anioniques du type R-OH (régénérées par NaOH) qui éliminent les anions restant dans l'eau, c'est la déminéralisation totale à lits séparés. Il existe un autre procédé très utilisé qui met en œuvre des résines cationiques et anioniques fortes contenue dans un même récipient, c'est la déminéralisation totale à lits mélangés. Ces dernières sont régénérées séparément et sont mélangées à la fin de l'opération. Ce procédé permet d'obtenir une eau de très grande pureté. L'eau traitée sortant de l'installation a finalement perdue tous ses ions, elle est sous forme de H₂O avec cependant, une teneur résiduelle négligeable en ions non fixés (fuite ionique).

II-12-2- Les inhibiteurs de dépôts (anti- dépôts) :

La formation de précipités insolubles tels que le carbonate ou le sulfate de calcium, les sulfates de baryum ou de strontium, les sels de fer, peut être évitée dans les conduites et installations d'injection d'eau grâce à l'utilisation d'agents dits "complexant" ou "séquestrant", ce sont les inhibiteurs de dépôts. Ces agents ont la propriété de former des composés complexes solubles

II-12-2-2-Mécanismes d'inhibition :

Tous les mécanismes chimiques d'inhibition comportant le contrôle efficace de dépôt exigent l'incorporation du groupe un-actif de ligand aux emplacements du même rang du complexe en métal de graduation. Cette condition fréquemment, mais pas toujours, exige que le produit chimique d'inhibition remplacent les groupes anioniques de ligand du sel de graduation avec ses propres. L'inhibition peut également être accomplie par le remplacement de certains ou tous les ligands non ioniques, tout en laissant les ligands anioniques inchangés.

Le remplacement anionique de ligand peut être accompli en présentant des produits chimiques avec des anions de tranger, tels que des sulfates ou des phosphates pour des carbonates. Des remplacements peuvent également être accomplis avec des dianions géométriquement concertés (par exemple, des diglycolates ou des diacetates pour des carbonates) et des effets non ioniques combinés d'anion (par exemple, le chélate composé l'EDTA pour des carbonates et des sulfates). Le remplacement non ionique de ligand peut également changer la morphologie de la balance sans remplacement des groupes anioniques.

L'efficacité des groupes non ioniques de ligand est dépendue de sa capacité de déplacer d'autres groupes non ioniques de ligand dans les sels en métal complexes. Comme mentionné avant, le groupe de ligand non ionique le plus commun trouvé dans les systèmes liquides de pétrole est l'eau. Ainsi, la capacité de l'inhibiteur non ionique de remplacer l'eau de ses emplacements de ligand est principale à l'efficacité de l'inhibiteur. Deux facteurs importants déterminent l'efficacité du succès de l'inhibiteur en remplaçant les ligands de l'eau : électro- négativité de groupe de ligand et sa concentration relative au présent de l'eau. Évidemment, l'ajustement de la concentration en inhibiteur est une approche inadéquate et coûteuse ; ainsi l'approche d'electro-négativité est la plus viable. Très peu de molécules possèdent la polarité de l'eau ou l'electronégativité de l'oxygène. Par conséquent, on profite des effets combinés de plusieurs groupes d'electronégativité étant présents en la même molécule. Ainsi, les produits chimiques contenant plusieurs groupes d'electro-négativité avec des orientations appropriées peuvent efficacement déplacer l'eau par des interactions concertées de groupe. Plusieurs de ces types chimiques sont représentés par des polyamines (par exemple, ethylendiamine, diethylenetriamine, tri-ethylentetraamine, et tetraethylenepentamine).

II-12-2-3- Types d'inhibiteurs des dépôts : Il existe une grande gamme de ces anti-dépôts parmi lesquels :

A- L'EDTA. Acide Ethylène Diamino-tétra-acétique et ses sels de sodium :

C'est un acide aminé qui est connu sous plusieurs noms commerciaux : versene, trilon, complexons, etc.

L'EDTA et ses sels de sodium forment des sels complexes stables avec le magnésium, le calcium, le strontium, le baryum et les autres métaux divalents. Ils offrent un avantage sur les polymétaphosphates, car ils sont plus stables à haute température, mais ils sont efficaces qu'en milieu neutre ou de préférence basique.

En fait, la séquestration exige souvent une dose moindre, qui correspond à la dose de vaccination de l'eau (dispersion à l'état colloïdal des sels calcaires), elle est de l'ordre de 3 à 10g de celons par mètre cube d'eau et varie selon la dureté de celle-ci

L'utilisation de l'EDTA (bien que cher), associé à un polyphosphate permet de réduire les coûts de traitement d'eau portée à une température élevée, supérieure à la température de dissociation des phosphates. En pratique on doit l'envisager dans les cas délicats, notamment pour prévenir des dépôts de sulfates de calcium, de baryum ou de strontium[15].

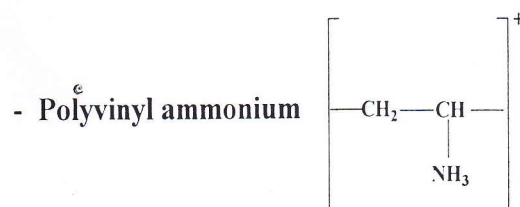
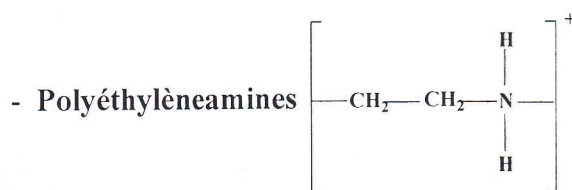
B- Les acides polybasiques :

Ce sont d'excellents agents séquestrants du fer. Comme l'EDTA, l'acide citrique et les citrates alcalins très solubles donnent des complexes solubles avec les sels ferriques. Ils complexent également les ions calcium. L'acide gluconique et ses sels de sodium sont peu actifs pour complexer les ions calcium, mais sont efficaces pour complexer le fer, malheureusement ils accélèrent le développement des bactéries et doivent être utilisés associés à un bactéricide, leur coût est élevé [8].

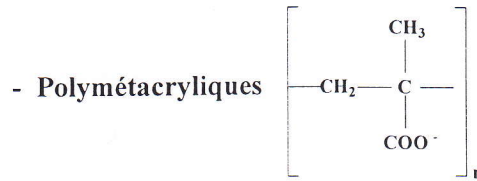
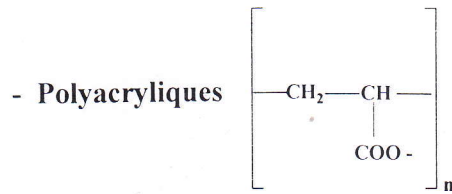
C- Les polyélectrolytes : [24]

Parmi ces produits, on trouve :

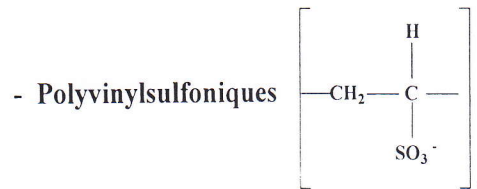
- Les polycationiques dont les plus utilisés correspondant à des composés à ammonium quaternaire :



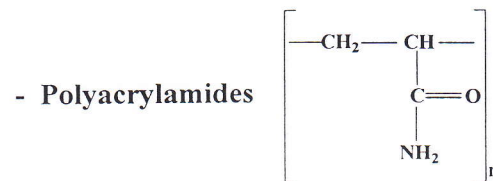
- Les polyanioniques qui sont des polyacides carboxyliques ou sulfoniques, citons les :



Leurs stabilités sont satisfaisantes jusqu'à 150 °C [16].

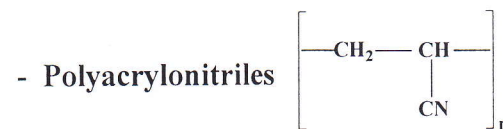


- Les non ioniques :



Les polyacrylamides sont employés dans le monde en domaine de la technologie comme des flocculants pour la séparation et la clarification des phases liquide - solide, comme des lieurs et des épaississants et, pour la formation de film et la lubrification. La méthode de production principale pour des polyacrylamides est polymérisation libre radicale en solution, l'émulsion, ou la suspension.

Leurs stabilités sont satisfaisantes jusqu'à 150 °C [16].



Semblent les plus utilisés dans ce groupe

D- Les composées phosphorés :

Les composées phosphorées sont des composés importants dans le traitement à l'eau, la recherche, et la médecine. Les composées phosphorées sont tensioactifs et sont largement répandus dans l'industrie pour les dépôts et contrôle de corrosion, comme produits d'épuration, les dispersants, et les chelants. La plupart des composées phosphorées sont évalués comme "pratiquement non toxiques". Quelques milligrammes par litre de composées phosphorés sont généralement ajoutés à l'eau de refroidissement dans l'industrie et les compagnies d'électricité

pour le contrôle de dépôts. La plupart des huiles et gisements de gaz produisent 10 à 20 barils de saumure pour chaque baril de pétrole (ou d'équivalent de gaz).

Ces saumures produites sont généralement corrosives et tendent à produire le dépôt de calcite ou de sulfate, et les composés phosphorés sont les produits chimiques le plus généralement utilisés pour le traitement de dépôts.

Il y a deux types des composés phosphorés : les phosphates condensés et les organo-phosphonates.

D-1- Les phosphates condensés: sont divisés en trois (03) sous familles :

- ❖ les polyphosphates : groupements linéaires de tétraèdres PO_4^{3-}
- ❖ les ultra-phosphates : groupements ramifiés de tétraèdres PO_4^{3-}
- ❖ les metaphosphates : qui regroupent selon un motif cyclique ces même tétraèdres PO_4^3 .

Les phosphates condensés, sont utilisés dans la prévention des dépôts de tartre (appelés phosphates condensés ou phosphates moléculaires déshydratés). Ceux-ci sont préparés par déshydratation de différents sels de l'acide orthophosphorique (H_3PO_4) pour donner les polyphosphates. Les produits les plus connus sont les pyrophosphates, les metaphosphates, Hexamétaphosphate ... etc.

Aucun de ces produits ne devait révéler de pouvoir d'inhibition à des doses inférieures à 20 mg/l.

Les phosphates condensés présentent les avantages suivants:

- ❖ Ils agissent en stoechiométrie et en sous-stoechiométrie;
- ❖ Prix relativement bas.

Leurs inconvénients sont:

- ❖ Phénomène d'eutrophisation dans les rejets (déjà vu pour le squelette alcalin);
- ❖ Ils ne sont pas stables dans le temps. Ils s'hydrolyser facilement au-dessus de 60 °C en redonnant des orthophosphates PO_4^{3-} qui rejetés dans le milieu naturel, sont tenu pour principaux responsable des phénomènes d'eutrophisation. La vitesse d'hydrolyse augment avec la température et l'acidité du milieu sans que l'on puisse parler d'un seuil précis au delà duquel les polyphosphates sont détruits, car leur efficacité devient aléatoire au delà de 60 °C.

D-1-1-Formes des phosphates condensés utilisées comme anti-dépôts :

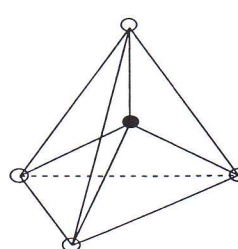
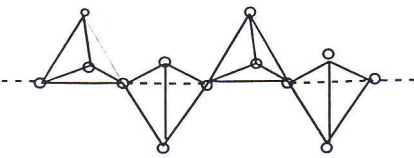
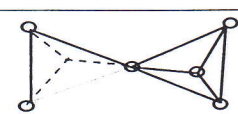
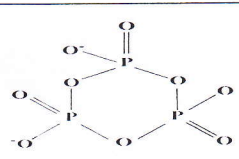
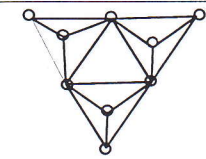
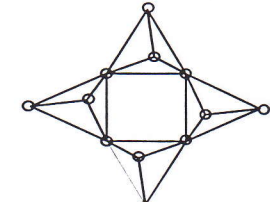
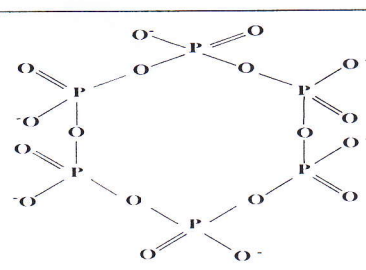
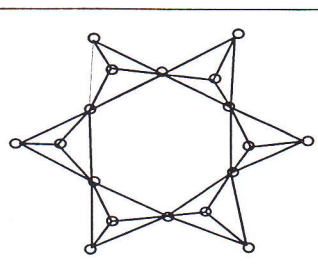
Nom du composé	Formule développée	Architecture Spaciale
ORTHO	$\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \\ \text{O}=\text{P}-\text{O}^- \\ \\ \text{O}^- \end{array}$	
	$\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \\ \text{OH} \\ \\ \text{O}=\text{P}-\text{O}^- \\ \\ \text{O}^- \end{array}$	
	$\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \\ \text{OH} \\ \\ \text{O}=\text{P}-\text{OH} \\ \\ \text{O}^- \end{array}$	
POLY	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ -\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}- \\ \quad \quad \\ \text{O}^- \quad \text{O}^- \quad \text{O}^- \end{array}$ <p style="text-align: center;">n fois $\text{P}_n\text{O}_{3(n+1)}^{(n-2)-}$</p>	
PYRO (n=2)	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O} \\ \quad \\ \text{O}^- \quad \text{O}^- \end{array}$	
ULTRA	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O}^- \quad \text{O}^- \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{O}^- \quad \text{O}^- \quad \text{O} \\ \vdots \\ \text{P} \\ \vdots \end{array}$	/
META	$\text{O}=\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O}^- \end{array}$	$(\text{P}_n\text{O}_{3n})^{n-}$
TRI META (n=3)		
TETRA META (n=4)	$\begin{array}{c} \text{O}^- \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{O}=\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{O}^- \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \text{O}^- \quad \text{O} \end{array}$	
HEXA META (n=6)		

Tableau.II.01. Formes des phosphates condensés utilisées comme anti-dépôts

Cependant, l'efficacité des phosphates condensés ne peut pas être totale, il est nécessaire de s'assurer de leur domaine d'application dans chaque cas particulier [17].

D-2- les organo-phosphonates: Ce sont des inhibiteurs plus récent que les autres avec un large domaine d'application. Ils sont thermiquement plus stables, non hydrolysables même à haute température. Ce sont des composés qui sont généralement obtenus à partir de l'acide éthylène diamine tétracétique (EDTA).

Les polyphosphonates organiques caractérisés par un ou plusieurs groupements $-H_2PO_3$ associé à un radical organique. Ces produits manifestent une sensibilité moindre à l'hydrolyse mais ils perdent de leur efficacité au-dessus de $80^{\circ}C$ et ils sont facilement biodégradable. On connaît encore mal les possibilités de re-largage; du fait des activités bactériennes, de phosphore utilisable par les algues et conduisant à l'eutrophisation du milieu naturel.

Les avantages des organophosphonates:

- ❖ Ils complexent en quantité sous-stoechiométrique avec formation d'un dépôt mou.
- ❖ Ils résistent à l'oxydation et peuvent être utilisés en présence d'hypochlorite.
- ❖ Ce sont d'excellents complexant du calcium, du magnésium et des métaux lourds.
- ❖ Ne s'hydrolysent pas.
- ❖ Ne précipitent pas les ammoniums quaternaires dans leurs solutions aqueuses comme les polyphosphates.
- ❖ Ont un effet inhibiteur sur l'attaque de l'aluminium.

Les organo-phosphonates sont utilisés sous forme acides ou sous forme totalement ou partiellement salifiée en général par Na^+ ; K^+ ; NH_4^+ .

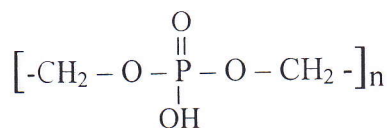
D-2-1- : Les organophosphonates utilisés comme anti-dépôts:

Nom du composé	Abréviation	Structure
Ac.phosphonique	/	$R - H_2PO_3$
Ac.méthylène-diphosphonique	/	$H_2PO_3 - CH_2 - H_2PO_3$
Ac. acetophosphonique	/	$(H_2PO_3) - CCH_3 - (H_2PO_3)$ OH
Ac.hydroxyéthylidène-diphosphonique	HEDP	$CH_3 - C(H_2PO_3)_2$ OH
Ac.aminotriméthylène-triphosphonique	ATMP	$H_2PO_3 - CH_2 - N(CH_2 - H_2PO_3)_2$
Ac.éthylènediaminotétraméthylènediphosphonique	EDTMP	$(H_2PO_3 - CH_2)_2N - CH_2 - CH_2 - N(CH_2 - H_2PO_3)_2$

Ac. ethylenediaminebis (methylenephosphonique)	EDBMP	$(H_2PO_3 - CH_2) - NH - CH_2 - CH_2 - NH - (CH_2 - H_2PO_3)$
Ac. hexamethylenediamino tetramethylene tetraphosphonique	HMDTMP	$(H_2PO_3 - CH_2)_2N - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - N(CH_2 - H_2PO_3)_2$
Ac. Diphosphonopropane dicarboxylique	DPPDC	$(H_2PO_3)_2CH - \underset{\substack{ \\ COOH}}{CH} - CH_2 - COOH$
Ac. Aminomethylene diphosphonique	AMDP	$(H_2PO_3)_2CH - NH_2$
Ac. diethylaminohydroxypropane diphosphonoque	DEAHPDP	$(H_2PO_3)_2\underset{\substack{ \\ OH}}{C} - CH_2 - CH_2 - N(C_2H_5)_2$
Ac. dimethylamine aminopropane diphosphonique	DMAAPDP	$(H_2PO_3)_2\underset{\substack{ \\ NH_2}}{C} - CH_2 - CH_2 - N(CH_3)_2$
Ac. aminomethane phosphonique	AMP	$NH_2 - CH_2 - H_2PO_3$
N-(phosphonomethyl) glycine	PMG	$HOOC - CH_2 - NH - CH_2 - H_2PO_3$
Ac. diethylenetriamine pentakis(methylene phosphonique)	DTPMP DTPPH	$(H_2PO_3 - CH_2)_2N - CH_2 - CH_2 - \underset{\substack{ \\ CH_2 - H_2PO_3}}{N} - CH_2 - CH_2 - N(CH_2 - H_2PO_3)_2$
Ac. tricarboxylique Phosphonobutane	TCPB	$HOOC - CH_2 - \underset{\substack{ \\ COOH}}{\overset{\substack{H_2PO_3 \\ }}{C}} - CH_2 - CH_2 - COOH$

Tableau II.02. Les organophosphonates utilisés comme anti-dépôts

On peut rattacher à cette famille une série de composés dites à "phosphore organique" qui associent à des radicaux organiques divers un ou plusieurs atomes de phosphore, tels que les polyester phosphates et les polyesters de formule générale :



D-2-2-Propriétés et utilisations:

Organo-phosphonates ont trois propriétés principales : elles sont les agents de chélation efficaces pour deux et les ions trivalents en métal, elles empêchent la croissance en cristal et l'entartrage et elles sont des conditions chimiques dures de dessous tout à fait stables. Une utilisation industrielle importante des phosphonates est dans les eaux de refroidissement, systèmes de dessalement, et dans des gisements de pétrole d'empêcher l'entartrage. A la fabrication de pulpe et de papier et dans l'industrie textile ils sont employés en tant que

stabilisateurs d'agent de blanchiment de peroxyde, agissant en tant qu'agents de chélation pour les métaux qui pourraient inactiver le peroxyde. Dans les détergents qu'ils sont employés comme combinaison d'agent de chélation, mesurent l'inhibiteur et blanchissent le stabilisateur. Phosphonates sont également employés de plus en plus dans la médecine pour traiter les diverses maladies de métabolisme d'os et de calcium et comme porteurs pour des radionucléides dans des traitements de cancer d'os. La demande des croissances de phosphonates solidement à 3% annuellement.

D-2-3-synthèse Organique :

Organo-phosphonates peut être synthétisé en utilisant la réaction de Michaelis-Arbuzov. [18]. Le Michaelis-Arbuzov est une réaction chimique pour la formation des phosphonates des trialkyl de phosphites et alkyl des halogénures.[19,20]

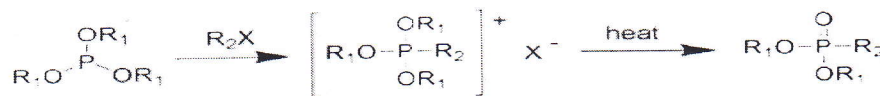


Schéma II.01: Réaction de Michaelis-Arbuzov

La plupart des organophosphonates sont synthétisés de l'acide phosphoreux (fait à partir de PCl_3 et de H_2O) par la réaction à du formaldéhyde et l'ammoniaque (NTPH) ou les alkylamines (EDTPH, DTPPH). HEDPA est formé de PCl_3 et acide acétique ou anhydride acétique[21,22,23]

D-2-4-L'effet de l'inhibition: L'effet de l'inhibition observé avec les organophosphonates résulte de deux interaction simultanées :

- ❖ Des liaisons de coordination entre les groupes phosphate et le cation:
- ❖ Des liaisons hydrogène entre l'anion SO_4^{2-} ou CO_3^{2-} et l'organophosphonate, important surtout à bas PH. [24]

D-2-5-Mode d'action de l'inhibiteur:

Cette explication s'appuie sur 3 faits expérimentaux :

- 1- La technique de la précipitation par ensemencement qui montre que le effet tartrifuge peut être modélisé selon un isotherme de LANGMUIR conduit à l'idée qu'au départ on est en présence d'un phénomène d'adsorption de l'organophosphonate sur les cristaux en cours de croissance .
- 2- L'observation selon laquelle l'effet tartrifuge se manifeste à des concentrations inférieures à 0.1% des ions calcium présents en solution exclut par ailleurs la possibilité d'une complexation de ces ions dans la solution.

3- Par les méthodes B.E.T. classique on peut mesurer la surface développée des cristaux d'ensemencement. Même en supposant la formation d'une couche monomoléculaire, les quantités de tartrifuge présentes aux doses efficaces sont considérablement trop faibles pour retenir l'hypothèse d'une adsorption uniforme sur les faces cristallines. [24]

***PARTIE
PRATIQUE***

CHAPITRE III:

SYNTHÈSE DE (CATION)
FERROCÉNYLMÉTHYLTRI-
MÉTHYLAMONIUM (ANION)I-

lumière. Le ferrocène forme avec l'acide nitrique dilué et l'acide sulfurique concentré des solutions rouges foncées avec une fluorescence bleue.

La diffraction par rayons X et la diffraction électronique en phase gazeuse indiquent que la conformation la plus stable est celle dans laquelle les deux cycles sont pratiquement éclipsés (2). [27]

La conformation décalée des cycles a une énergie supérieure d'environ 4 kJ.mol^{-1} par rapport à celle de la conformation éclipsée. En solution, la libre rotation des deux cycles peut être bloquée par la formation d'une liaison intramoléculaire (3) [28].

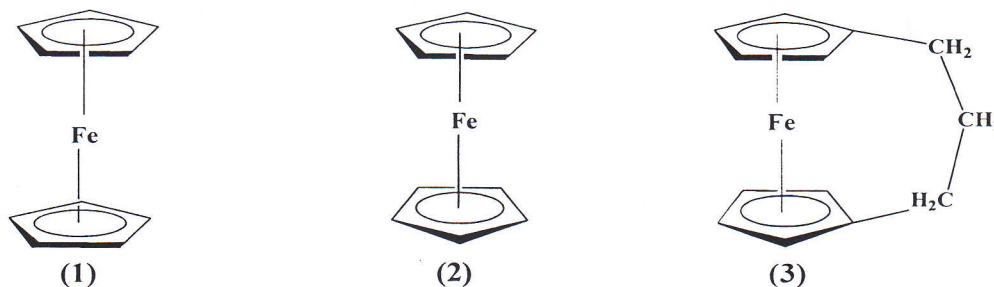


Schéma III.03: Propriétés physiques du ferrocène

La spectroscopie infrarouge du ferrocène est relativement simple à cause de sa structure symétrique. Il présente une bande d'absorption à 3075 cm^{-1} équivalente à l'élongation de la liaison C-H aromatique. Il existe uniquement quatre bandes apparentes : deux à 811 et 1002 cm^{-1} sont équivalentes à la vibration de flexion de C-H, et une à 1108 cm^{-1} équivalente à la vibration antisymétrique du cycle de pentadiényle. La bande d'absorption à 1411 cm^{-1} est équivalente à la vibration d'éloignement antisymétrique de C-C du cyclopentadiényle non substitué.

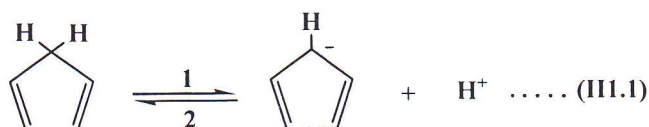
Il a été observé que la monosubstitution n'a pas d'effet sur les positions de ces bandes, bien que leur intensité ait diminué. Par contre si chaque cycle porte au moins un substituant, les bandes à 1002 et 1108 cm^{-1} disparaissent. Aucune exception à ceci n'a été jusqu'à maintenant trouvée. Rosenblum a formulé ceci comme règle empirique, appelée "la règle de 9-10", comme suit : "Les dérivés de ferrocène, dans lesquels au moins un cycle demeure non substitué exhibent une bande d'absorption à 9.00 et à $9.95 \mu\text{m}$, tandis que ceux dans lesquels les deux cycles portent au moins un substituant ne montrent pas une telle absorption". [29]

La structure du ferrocène a aussi attiré l'attention des spécialistes de la chimie théorique, qui ont essayé d'expliquer la nature des liaisons entre les cycles de pentadiényle et l'atome de fer [30-31].

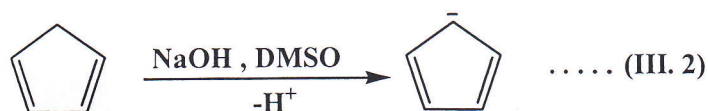
III-3- La synthèse du ferrocène:

III-3-1- Le processus chimique:

L'acidité du cyclopentadiène ($pK_a = 20$) est relativement forte en comparaison avec les alcanes (le pK_a de méthane est de l'ordre de 60).

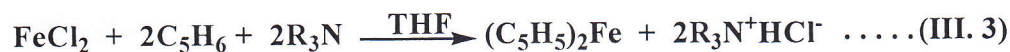


Cette acidité est suffisante pour réagir avec l'hydroxyde de sodium dans le DMSO et produire l'anion cyclopentadiényle. Le DMSO est un solvant dipolaire aprotique exaltant la basicité de l'ion OH^- en solvatant très efficacement le contre-ion Na^+ .

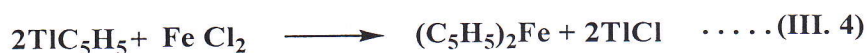


Une amine suffisamment basique comme le diéthylamine peut être utilisée pour former l'ion cyclopentadiényle à partir du cyclopentadiène.

La réaction directe du cyclopentadiène avec le chlorure ferreux en présence de diéthylamine, peut être adoptée pour synthétiser l'ion cyclopentadiényle à partir de cyclopentadiène, et même une diamine peut jouer le rôle d'un accepteur de HCl [32].



Le cyclopentadiénylthallium peut être utilisé également comme un produit de départ pour la préparation du ferrocène [33].



Le réactif de Grignard du cyclopentadiène, intermédiaire facilement obtenu, a été utilisé par Kealy et Pauson pour leur préparation historique du ferrocène. Cette technique a été développée par Pauson en 1955. [34]



III-3-3- Autre méthode de synthèse:

L'utilisation de Fer (II) pour remplacer le métal dans un autre metallocène est une technique de préparation de ferrocène. Bien que cette méthode ne soit pas utile pour la production industrielle du ferrocène comparée avec celles mentionnées ci-dessus, elle est efficace pour convertir d'autres metallocènes en ferrocène. La réaction d'un metallocène avec de l'halogénure de fer (II) dans le THF donne le ferrocène et un halogénure d'un métal de transition (équation III.10). Ce processus prend environ une heure à 65°C pour le ferrocène avec un rendement de 75%. [42]



III-4- Applications du ferrocène:

Les applications du ferrocène dans la chimie sont en effet vastes. De nouveaux catalyseurs complexes utilisant des dérivés ferrocéniques sont produits chaque jour. Des polymères aux catalyseurs, aux composés chiraux, le ferrocène a attiré l'intérêt de nombreux chimistes. Les possibilités d'employer ce composé sont illimitées; ainsi il y a beaucoup de domaines de recherche sur le ferrocène qui n'ont pas encore été explorés. Le ferrocène s'est avéré être l'un des composés les plus utiles et les plus intrigants dans les composés organométalliques et a apporté un grand changement à la communauté chimique.

III-4-1- Synthèse de Chloro- et Fluorocarbonylferrocène comme intermédiaires:

Le ferrocène est appliqué largement dans la chimie de fabrication des catalyseurs, des sondes et des dispositifs. Une grande partie de ces applications repose sur la propriété du ferrocène à subir une oxydation chimique dont la réduction est facile, ce qui est particulièrement utile pour les commutateurs et les indicateurs. Dans un solvant particulier, le ferrocène peut avoir la couleur de celle de son ion ferricénium. C'est le principe fondamental de la fabrication des sondes électrochimiques, impliquant le groupement ferrocénique. [43]

III-4-2- Le ferrocène en polymères:

Les nouvelles méthodes de production des polymères lourds des complexes du ferrocène ont maintenant ouvert la voie pour plus de recherche dans ce secteur. Des chercheurs sont arrivés à synthétiser de nouveaux polymères.

Un des aspects intéressants de l'un de ces polymères est son comportement électrochromique. Ce polymère est aisément oxydé en solution à une coloration bleue. Ce polymère oxydé peut être de nouveau réduit en plongeant le film dans une solution d'hydrazine ou un autre agent réducteur différent. Cette propriété d'électrochromicité du polymère ferrocénophane donne la possibilité à l'avenir de l'utiliser comme électrode de modification et dans les dispositifs d'affichage. [44]

III-4-3- Utilisation des dérivés ferrocéniques en chimie pharmaceutique:

Un autre domaine de recherche d'intérêt particulier pour l'industrie pharmaceutique et d'autres industries, est la préparation des dérivés du ferrocène pour l'utilisation en tant que catalyseurs chiraux. Le dérivé du ferrocène qui a au moins deux substituants différents dans le même cycle pentadiényle est un composé de chiralité planaire. Ivar Ugi a réalisé la première synthèse des ferrocènes disubstitués de chiralité planaire en 1970 à Munich, en Allemagne. La synthèse des composés chiraux est développée, et une grande famille de produits d'intérêt pharmaceutique et industriel a été synthétisée. [45-46]

Les expériences ont également montré que le ferrocène peut être utilisé dans le domaine croissant de la recherche pharmaceutique pour la synthèse des complexes, impliquant les Tc(V) et les Re(V) du ferrocénedithiocarboxylate ($\text{FcCS}_2 = [\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5\text{CS}_2)(\text{C}_5\text{H}_5)]$) et le ferrocène contenant un groupe de CS_2 , dont la structure a permis de réaliser des échanges simples ou multiples d'électrons. Ce comportement redox pourrait alors être utilisé dans la médecine nucléaire en tant qu'agent diagnostique ou thérapeutique. Plusieurs autres travaux en synthèse organique et organométallique ont développés des médicaments pour différentes maladies en utilisant les ferrocènes et ses dérivés. [47]

III-5- Synthèse de l'iodure de ferrocénylméthyltriméthylamonium:

III-5-1- Conditions générales de travail:

III-5-1-1- Séchage des solvants:

- Les solvants ont été distillés sous atmosphère d'azote avant utilisation.
- le toluène et l'éther diéthylique (Et_2O) sur sodium et benzophénone.
- le dichlorométhane (CH_2Cl_2) et le chloroforme (CHCl_3) sur P_2O_5 .
- les amines (triéthylamine, pyridine) sur KOH.

III-5-1-2- Atmosphère réactionnelle:

Toutes les opérations de synthèse faisant intervenir des ferrocényles sont réalisées sous une atmosphère d'azote.

III-5-1-3- Evaporation des solvants:

Le rota-vapeur utilisé pour l'évaporation des solvants est de marque Janke et Kankel RV 05-ST.

III-5-1-4- Techniques d'analyse:**A- Chromatographie:**

La Chromatographie sur couche mince (CCM) est réalisée sur une plaque d'aluminium Whatman couverte par une couche mince de silicagel. Le développement des spots à été réalisé avec un révélateur (une solution permanganate de potassium-KOH. iode, UV ...).

Les chromatographies sur gel de silice ont été réalisées avec de la micro silice « Merck » 230-400 mesh.

B- Spectrophotométrie IR:

Les spectres infrarouges sont enregistrés par un appareil à transformateur de Fourier FTIR 830 marque SHIMADZU. Les produits solides sont analysés sous forme de pastilles de KBr, alors que les huiles sont analysées sous forme d'un film.

C- Spectrométrie RMN:

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C ont été enregistrés sur des appareils Bruker AC 300. Les spectres ont été effectués à 20°C et les déplacements chimiques sont donnés en partie par million (ppm, $\delta 10^{-6}$). La référence interne prise pour le CDCl_3 est de 7.26 ppm pour le ^1H et 77.16 ppm pour le ^{13}C .

Nous avons utilisé pour l'interprétation des spectres les abréviations suivantes : (s) singulet, (d) doublet, (t) triplet, (q) quadruplet, (dd) doublet de doublets, (m) multiplet, (bs) singulet élargi. Les constantes de couplage sont notées J et sont exprimées en Hz.

D- Spectrométrie de masse:

Les spectres de masse ont été réalisés par deux techniques différentes: Les spectres de masse ont été réalisés sous impact électronique (70 eV) à l'aide d'un spectromètre Hewlett Packard 5989A à analyseur quadripolaire sur colonne HP1 25M x 0.25MM DF = 0.2UM. Les spectres ont été obtenus par un couplage avec la chromatographie en phase gazeuse (chromatographe Hewlett Packard 5890 série II).

Les spectres de masse obtenus par spectromètre de masse disposant de deux sources d'ionisation à pression atmosphérique (electrospray et APCI) et de deux analyseurs quadripolaires en tandem. Il permet la détermination du poids moléculaire de composés en

mode MS et la confirmation de leur structure après fragmentation en mode MS/MS. Dans cette technique de travail, l'échantillon est dissous dans 500 ml de méthanol puis dilué au 1/100 dans du méthanol à 3 mM d'acétate d'ammonium.

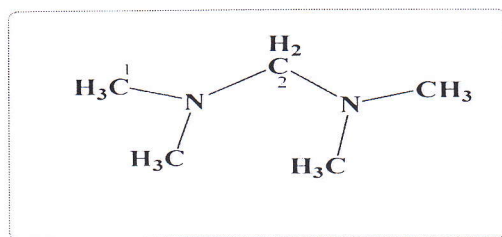
- Conditions d'analyse MS :
- ESI+ (ISV : 5000V , OR : 70V)
 - débit de solution : 5 μ l/min
 - débit du gaz de nébulisation : 0.6 l/min

E- Point de fusion :

Les points de fusion ont été obtenus grâce à un appareil de mesure de point de fusion de marque Gallenkamp. Les valeurs obtenues ne sont pas corrigées.

III-5-2- Procédés expérimentaux:

III-5-2-1- Synthèse de Méthylène-bis-diméthylamine :[48]



Mode opératoire :

Une solution aqueuse de formaldéhyde à 37% (60.7 g , 0.75 mole) est placée dans un ballon de 500 ml, équipé d'un agitateur magnétique et d'un thermomètre, puis refroidie dans un bain de glace.

A l'aide d'une ampoule à décanter, on ajoute lentement une solution aqueuse de diméthylamine 40% (165 g, 1.5 mole), de telle manière que la température du milieu réactionnel n'excède pas 15°C.

Après l'addition complète de diméthylamine et l'agitation du mélange pendant 60 minutes, on ajoute des granules d'hydroxyde de potassium jusqu'à la formation de deux couches distinctes. La phase organique supérieure est séparée et traitée par une autre quantité de granules d'hydroxyde de potassium. Cette opération est répétée jusqu'à ce qu'il n'y ait plus formation de deux phases (après ajout de 150g d'hydroxyde de potassium).

La couche organique récupérée est séchée par une quantité supplémentaire de pastille d'hydroxyde de potassium (environ 10g). Le mélange est laissé reposer pendant une nuit, filtré, puis distillé pour donner 124.26g (81%) de Méthylène -bis-diméthylamine (Littérature: 83%), de point d'ébullition 83-84 °C (Littérature : 85 °C), (Voir schéma III.04) .

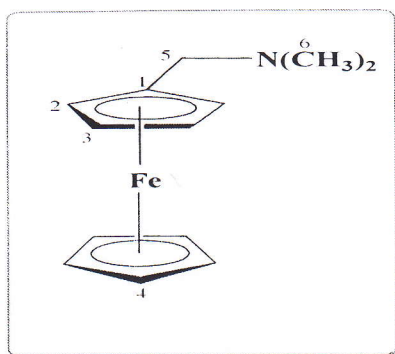


Schéma III.04: Synthèse de Méthylène-bis-diméthylamine

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) $\delta = 2.20$ (s, 12H, H1), 2.70 (s, 2H, H2)RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3)

42.66 (4C, C1), 83 (1C, C2)

III-5-2-2- Synthèse de diméthylaminométhylferrocène: [49]

**Mode opératoire :**

Dans un tricol de 1 litre équipé d'un réfrigérant, d'un agitateur magnétique et adapté à un courant d'azote continu, on y introduit (46.4g, 0.25 mole) de ferrocène, (43.2g, 0.422 mol) de méthylène-bis-diméthylamine, (43.2 g, 0.45 mol) d'acide orthophosphorique et 400 ml d'acide acétique. Le mélange est chauffé dans un bain d'eau bouillante sous forte agitation magnétique et sous un flux d'azote pendant 5 heures. La solution obtenue, de coloration marron foncé, est refroidie à température ambiante et diluée avec 550 ml d'eau distillée. Le ferrocène non réagi est extrait par 3 x 325 ml d'éther, et la couche aqueuse obtenue est refroidie dans un bain de glace et rendue fortement alcaline par l'addition des pastilles d'hydroxyde de potassium. Une couche huileuse noire de l'amine ferrocénique tertiaire est apparue à la surface de la solution alcaline. Cette couche est redissoute par l'addition d'une quantité supplémentaire d'eau.

Le mélange obtenu est extrait par 3 x 500 ml d'éther. La solution organique obtenue est lavée à l'eau et séchée sur le sulfate de sodium. Après l'évaporation de l'éther, on obtient un liquide visqueux de diméthylaminométhylferrocène, de couleur rouge foncé et de masse 54.70 g, avec un rendement de 90% (Littérature : 95.38 %), (Voir schéma III.05) .

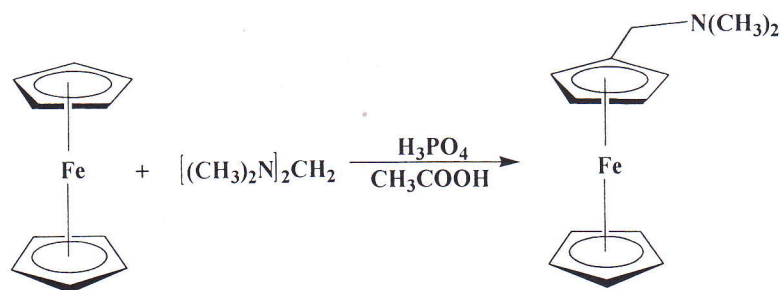


Schéma III.05: Synthèse de diméthylaminométhylferrocène

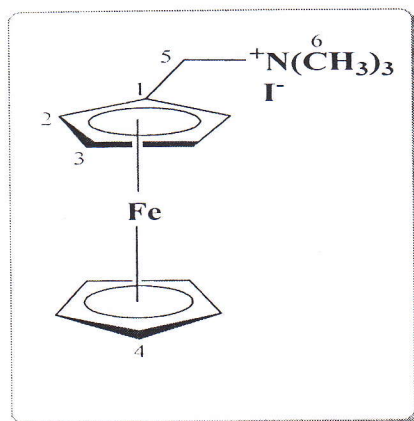
RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3)

2.14 (s, 6H, H6), 3.24 (s, 2H, H5), 4.07 (s, 5H, H4) et 4.14 (s, 4H, H2 et H3)

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3)

44.76 (2C, C6), 59.14 (1C, C5), 67.97 (2C, C2 ou C3), 68.43 (5C, C4), 70.04 (2C, C3 ou C2), 83.15 (1C, C1)

III-5-2-3- Synthèse d'iodure du ferrocénylméthyltriméthylammonium: [50]

Mode opératoire :

Une quantité de (54.70 g, 0.225 mole) de N-diméthylaminométhylferrocène est dissoute dans 60 ml de méthanol et chauffée sur un bain d'eau bouillante pendant 5 minutes. Une quantité de 54 ml (123g, 0.87 mole) d'iodométhane est ajoutée à la solution goutte à goutte (la réaction est exothermique et l'addition rapide peut causer des ébullitions brutales).

L'iodure du ferrocénylméthyltriméthylammonium obtenue et refroidie à température ambiante et versé dans un bêcher d'un litre, devient solide par l'addition de 800 ml d'éther. Le solide obtenu est filtré, lavé avec de l'éther et séché à température ambiante. On obtient un précipité jaune d'iodure du ferrocénylméthyltriméthylammonium (81.43 g, 0.2115 mole) avec un rendement de 94.45% (Lit: rendement est de 95%); sa température d'ébullition est de 218°C (Lit : 220°C),(Voir schéma III.05).

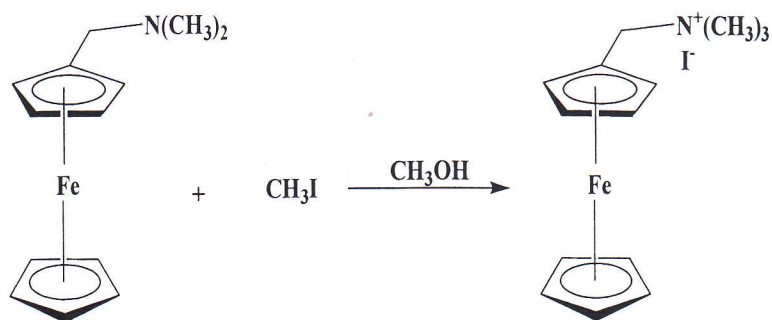


Schéma III.05: Synthèse d'iodure du ferrocénylméthyltriméthylamonium

IR (KCl, disc) 1238.2 ; 1473.5 ; 2399.3 ; 3012.6 et à 3618.2 cm⁻¹

RMN H1 (300MHz, CDCl₃)

3.26 (s, 9H, H6), 4.26 (s, 5H, H4), 4.29 (s, 2H, H2 ou H3), 4.56 (s, 2H, H3 ou H2),
4.87 (s, 2H, H5)

RMN ¹³C (75 MHz, CDCl₃)

52.68 (3C, C6), 67.16 (1C, C5), 69.63 (5C, C4), 70.71 (2C, C3 ou C2), 72.29 (2C, C2 ou C3)

CHAPITRE IV.

ETUDE DE L'INHIBITION
PAR NALCOC6561, AD32,
SI4012, ET (CATION)
FERROCÉNYLMÉTHYLTRI-
MÉTHYLAMONIUM (ANION)I-

IV-1-Introduction :

La formation de dépôts sur les pipes de sub-surface (réservoir), est par conséquent déterminée par les formes de fluides constituées par les différentes phases présentes.

Les risques des dépôts découlent alors des variations de température consécutives au mélange et des réactions de double décomposition entre les ions apportés par les deux (02) types d'eau mélangées. Aux risques de précipitation de CaCO_3 et CaSO_4 s'ajoutent alors les risques d'apparition de BaCO_3 et BaSO_4 ; dans cette étude on se baser sur les dépôts de sulfates de calcium. Parmi les méthodes de protection contre la formation ces dépôts c'est l'addition des produits chimiques appelés des inhibiteurs avec étude ses efficacités, mécanisme d'inhibition, et influence de la température sur l'inhibition.

IV-2-Le choix d'inhibiteur:

Pour considérer une substance comme un inhibiteur de dépôt, il doit en premier lieu répondre aux exigences actuelles en matières d'environnement; c'est-à-dire il doit être non toxiques et biodégradables. En parallèles il doit agir vis-à-vis des différents sels capables de générer ces dépôts tel que les sels de calcium dont les sulfates sont connus par leurs très solubilités à hautes température (condition d'utilisation des eaux industrielles) , en outre doit être efficace à faible concentration . Dans ce sens, on va étudier trois produits commerciaux utilisés comme inhibiteurs des dépôts à savoir NALCOC6165, AD32, SI4012 (les formules chimiques de ces produits sont inconnues et ne sont pas fournies par le fabricant), et nous avons choisi les ferrocènes comme des inhibiteurs des dépôts, nous intéressons dans cette étude à examiner de (cation) ferrocénylméthyltriméthylamonium (anion) Γ synthétisé (FMTMA).

IV-3-Techniques et appareils de mesure : [51]

IV-3-1- Mesure de la température :

La mesure de la température de l'eau et même de l'air sur le lieu du prélèvement de l'échantillon est une partie intégrante de l'analyse des eaux, car de cette température dépend la solubilité des gaz et la vitesse des réactions dans l'eau.

Mode opératoire :

Plonger le thermomètre dans l'eau jusqu'à la hauteur de lecture et attendre jusqu'à ce qu'il atteigne une valeur constante (environ 1 min).

IV-3-2-Mesure du pH :

Mode opératoire :

Après avoir étalonné le pH-mètre avec la solution tampon et mesuré la température de l'échantillon, ajuster le régulateur de température sur les valeurs trouvées, plonger les deux

électrodes dans l'échantillon et attendre jusqu'à ce que la valeur du pH se stabilise. Le pH de l'échantillon considéré est directement lu sur l'appareil avec une précision de $\pm 0,01$

IV-3-3- Spectrophotométrie UV Visible (Dosage des sulfates) :

IV-3-3-1-Principe de la méthode :

Les ions sulfates réagissent avec le calcium du réactif **sulfaver 4** et produit une turbidité due aux sulfates de calcium insolubles ; la quantité de turbidité formée est proportionnelle à la concentration de sulfates.

IV-3-3-2-Caractéristiques de l'appareil utilisé :

Spectrophotomètre DR/2000 HACH

Longueur d'onde :

- Gamme 400-900 nm
- Bande passante 12 ± 2 nm à 600 nm
- Exactitude ± 2 nm
- Résolution 1 nm
- Affichage ACL à 3 chiffres

Source lumineuse : lampe tungstène – gaz inerte

Monochromateur : prisme litrow – optique asphérique

Détecteur : photodiode au silicium, sensibilité en UV

Modes de mesure : transmission, absorbance, concentration

IV-3-3-3-Mode opératoire et réactif :

Pour déterminer la teneur en sulfates d'un échantillon d'eau par le spectrophotomètre de type DR 2000 (longueur d'onde $\lambda_{max}=450$ nm) nous avons procédé comme suit :

- ❖ On remplit un flacon colorimétrique avec 25 ml d'échantillon d'eau.
- ❖ On ajoute le contenu d'une gélule de réactif sulfaVer 4 au flacon d'eau et on agite pour mélanger. Une turbidité blanche se développe en présence de sulfates.
- ❖ Presser SHIFT TIMER et laisser le flacon au repos (une période de réaction de 5 minutes commence). Lorsque le minuteur sonne, l'affichage indique mg/l SO_4^{2-} .
- ❖ On remplit un autre flacon colorimétrique (le blanc) avec 25 ml d'eau.
- ❖ On place le blanc dans le port d'échantillon et on ferme le capot.
- ❖ On presse ZERO l'affichage indique ATTENDRE, puis : 0 mg/l SO_4^{2-} .
- ❖ On place l'échantillon préparé dans le le port d'échantillon et on ferme le capot.
- ❖ On presse READ/ENTER, l'affichage indique ATTENDRE. puis le résultat en mg/l de sulfates (SO_4^{2-}) s'affiche.

IV-3-3-4-Vérification de l'exactitude :

- a) Casser le col d'une voluette-étalon Sulfate, 2500 mg/l.
- b) Au moyen de la pipette échantillon TenSette, ajouter respectivement 0,1 ml – 0,2 ml et 0,3 ml d'étalon à 3 échantillons de 25 ml. Mélanger soigneusement chaque échantillon.
- c) Analyser chaque échantillon, la concentration du sulfate doit augmenter de 10 mg/l pour chaque ajout de 0,1 ml d'étalon.

Vérifier l'exactitude de l'analyse en utilisant la solution étalon de sulfate, 50 mg/l proposée comme réactif optionnel. Cette solution peut aussi être préparée en pipétant 1,0 ml du contenu d'une ampoule Voluette-étalon Sulfate dans une fiole jaugée de 50 ml. Diluer au volume avec de l'eau désionisée.

IV-4-Déroulement des essais : [51]**IV-4-1-Préparation de la solution mère :**

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

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

- ❖ Une solution de CaCl_2 de concentration 75.9 g/l (solution a);
- ❖ Une solution de Na_2SO_4 de concentration 5.0 g/l (solution b);
- ❖ Le mélange des deux solutions se fait à des proportions égales (50ml/50ml) et sous l'effet de l'agitation d'une durée de 5 minutes, et on laisse la solution finale repose pendant 24 heures dans les conditions suivantes :
 - Pression atmosphérique;
 - pH neutre;
 - Une partie des tests sera réalisée à température ambiante (28°C), et l'autre partie à une température de 90°C (température du réservoir) et ce, avec addition des différentes concentrations d'inhibiteurs. Cependant des mélanges sont effectués sans addition d'inhibiteurs et seront considérés comme témoins (blancs).
- ❖ On procède à la filtration et au séchage (à 110 °C) du précipité pendant 30 minutes;
- ❖ Mesure du poids de dépôt à l'aide d'une balance analytique;
- ❖ On procède au dosage de la concentration du sulfate dans le filtrat.

IV-4-2-L'addition de différentes concentrations d'inhibiteur à l'échantillon :

Dans un bêcher on procède au mélange de 50 ml de solution de Na_2SO_4 avec 50 ml de solution de CaCl_2 avec addition de différentes doses d'inhibiteurs (5, 10, 15 et 20 ppm) dans la solution de CaCl_2 , et continue l'agitation pendant 5 minutes, et on laisse la solution finale reposer pendant 24 heures.

Les inhibiteurs de dépôts utilisés sont : **NALCO C6165, AD32, SI4012** (produits commerciaux), et (cation)ferrocénylméthyltriméthylammonium (anion) Γ^- .

IV-4-3-Filtration, séchage et pesée des dépôts :

- ❖ La filtration est effectuée avec des filtres millipore de diamètre des pores de $0.45\mu\text{m}$.
- ❖ Séchage dans une étuve à 110°C pendant 30 minutes.
- ❖ La pesée des dépôts formés après séchage et refroidissement dans un dessiccateur, à l'aide d'une balance électronique de précision à $\pm 0.0001\text{ g}$
- ❖ Noter les résultats des mesures après chaque essai.

Calcul de taux d'inhibition :

Le taux d'inhibition (R%) est calculé par la relation suivante:

$$R\% = (P_0 - P)/P_0$$

P_0 : Le poids de sulfate de calcium en absence de l'inhibiteur;

P : Le poids de sulfate de calcium en présence de l'inhibiteur.

IV-4-4-Dosage des sulfates après récupération du filtrat :

Un dosage des sulfates sera effectué sur la solution mère pour déterminer la concentration initiale des sulfates ; Cette valeur sera considérée comme référence pour l'évaluation de l'efficacité des inhibiteurs testés.

IV-4-5-Expression des résultats :

Après mesure du poids du dépôt formé après chaque essai ainsi que le dosage des sulfates on trace les courbes suivantes :

- ❖ Variation du poids du dépôt (CaSO_4) formé en fonction de la concentration d'inhibiteur utilisée à 28°C et à 90°C .
- ❖ Variation de taux d'inhibition avec la concentration d'inhibiteur utilisé à 28°C et à 90°C .
- ❖ Variation de la solubilité des sulfates en fonction de la concentration de l'inhibiteur utilisée à 28°C et à 90°C .
- ❖ Variation de concentration d'inhibiteur/recouvrement θ avec la concentration de l'inhibiteur utilisée.

***A TEMPÉRATURE
AMBIANTE 28°C***

IV-5-Etude d'inhibition par NALCO C6165:**IV-5-1-Efficacité d'inhibiteur NALCO C6165:****1-Conditions expérimentales :**

- Température ambiante (28°C)
- Pression atmosphérique
- pH neutre
- Les courbes ont été tracées dans un domaine de concentration correspondant à (0 ppm jusqu'au 20 ppm)

2-Résultats et discussions:

<i>Dosage de l'inhibiteur (PPM)</i>	<i>Poids du précipité formé (g)</i>	<i>Taux d'inhibition (%)</i>	<i>Concentration des sulfates (mg/l)</i>
0	0,731	0	1160
5	0.131	81.96	1450
10	0,060	91.79	1550
15	0.07	90.42	1633
20	0.08	89.05	1750

Tableau IV.01: Variations du poids du dépôt (CaSO_4) formé, le taux d'inhibition et la solubilité des sulfates avec la concentration d'inhibiteur NALCO C6165

Ces résultats sont représentés par les graphes suivants :

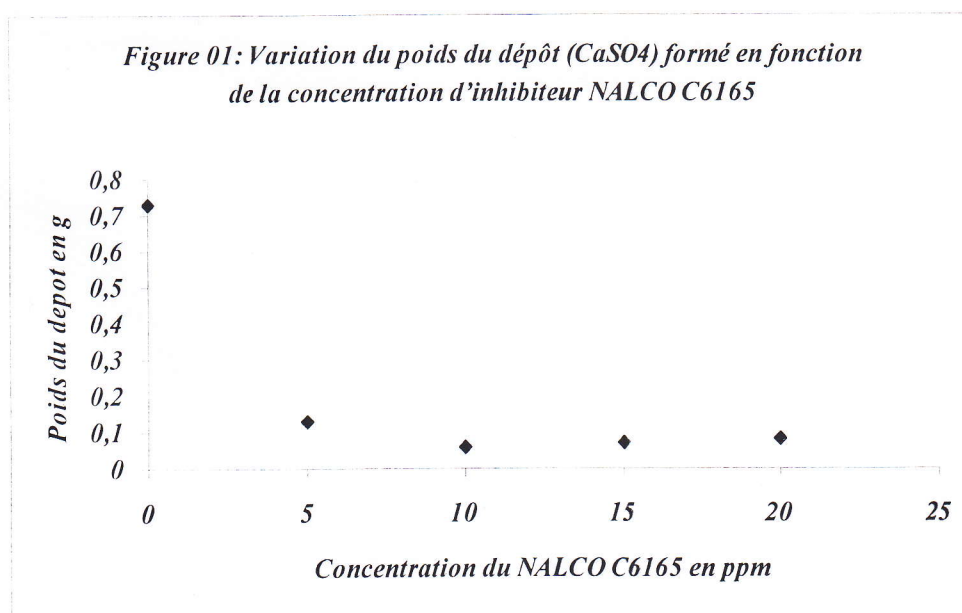


Figure 02: Variation de taux d'inhibition avec la concentration de l'inhibiteur NALCO C6165

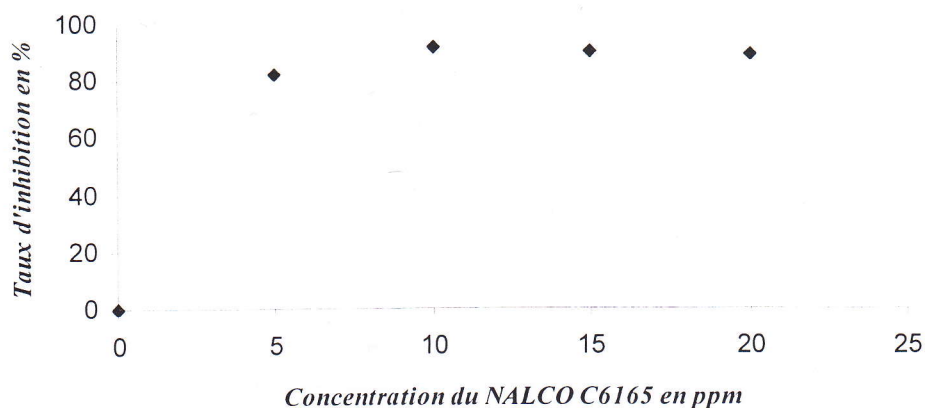
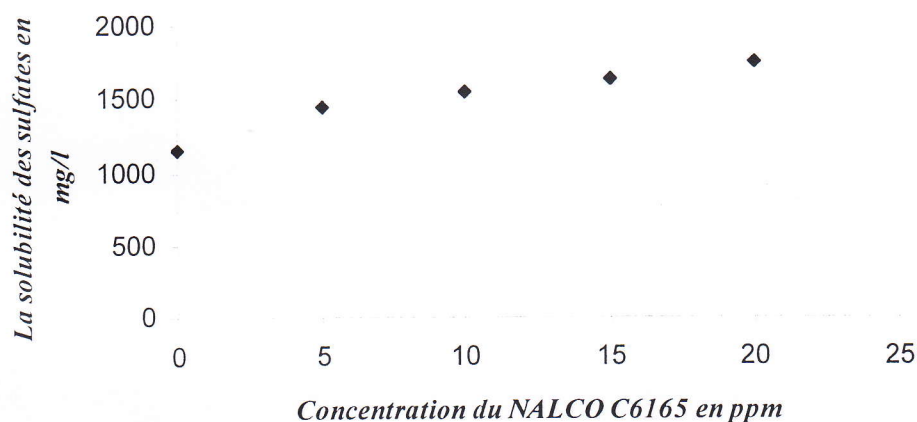


Figure 03: Variation de la solubilité des sulfates en fonction de la concentration de l'inhibiteur NALCO C6165



Les résultats obtenus des figures IV-01, 02, 03 représentent le comportement de dépôt (CaSO_4) et de sulfate avec différentes concentrations du NALCOC6165, qui montrent une diminution maximale du poids du dépôt (0.060) pour une concentration d'inhibiteur de l'ordre de 10ppm, au delà de 10ppm le poids du dépôt augmente. Mais cette diminution du poids de CaSO_4 formé n'est pas confirmée par l'augmentation de la teneur des sulfates solubles d'après la figure IV-03, il est à noter que les optimums ne concordent pas, qui permet d'avoir une teneur maximale de sulfates solubles pour une dose de 20ppm.

Donc la concentration optimale de l'inhibiteur NALCOC6165 est de 10ppm pour un taux d'inhibition égal à 91.79 %.

IV-5-2-Mécanisme d'inhibition du NALCO C6165:

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

Le tracé de la courbe de l'isotherme de Langmuir en utilisant l'équation (1).

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

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

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

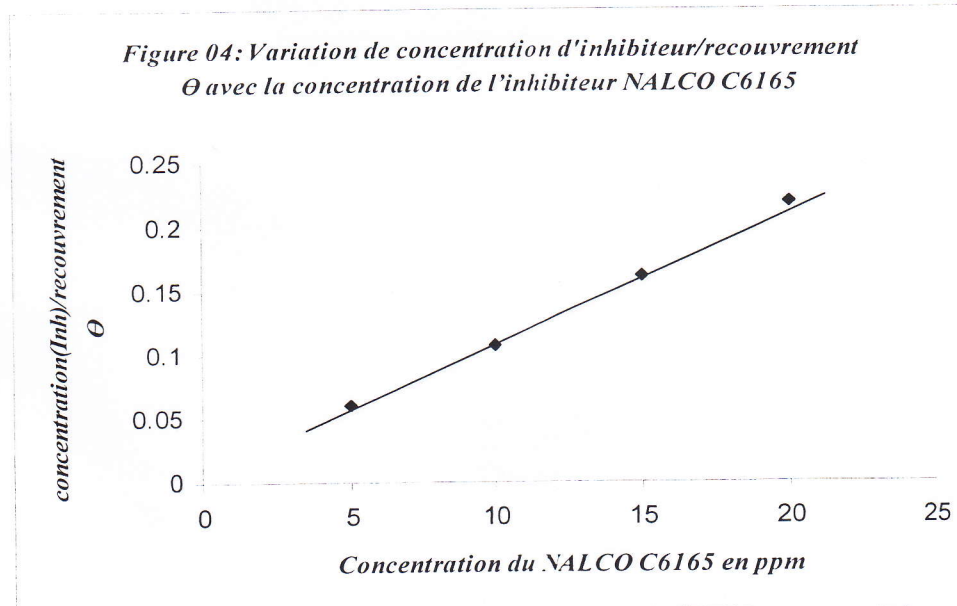
b : Le coefficient d'adsorption.

Les résultats sont reportés dans le tableau 02,

C_{inh}	5	10	15	20
θ	81.96	91.79	90.42	89.05
$\frac{C_{inh}}{\theta}$	0,072	0,108	0,165	0,224

Tableau IV.02: Variation de la concentration (inh)/le recouvrement θ avec la concentration d'inhibiteur NALCO C6165

Ces résultats sont représentés par la figure IV-04 :



D'après la figure IV-04, on remarque que le tracé de la courbe de l'isotherme de Langmuir donne une droite ce qui indique que le mécanisme d'inhibition suit l'isotherme de Langmuir, donc le mode d'action de cet inhibiteur est l'adsorption, et de premier type.

IV-6-Etude d'inhibition par AD32 :**IV-6-1- Efficacité d'inhibiteur AD32 :****1-Conditions expérimentales :**

- Température ambiante (28 °C)
- Pression atmosphérique
- pH neutre
- Les courbes ont été tracées dans un domaine de concentration correspondant à (0 ppm jusqu'au 20 ppm)

2-Résultats et discussions:

<i>Dosage de l'inhibiteur (PPM)</i>	<i>Poids du précipité formé (g)</i>	<i>Taux d'inhibition (%)</i>	<i>Concentration des sulfates (mg/l)</i>
0	0,731	0	1160
5	0,276	62.24	1320
10	0,097	86.73	1800
15	0.083	88.64	1823
20	0,076	89.60	1850

Tableau IV.03: Variations du poids du dépôt (CaSO_4) formé, le taux d'inhibition et la solubilité des sulfates avec la concentration d'inhibiteur AD32

Ces résultats sont représentés par les graphes suivants :

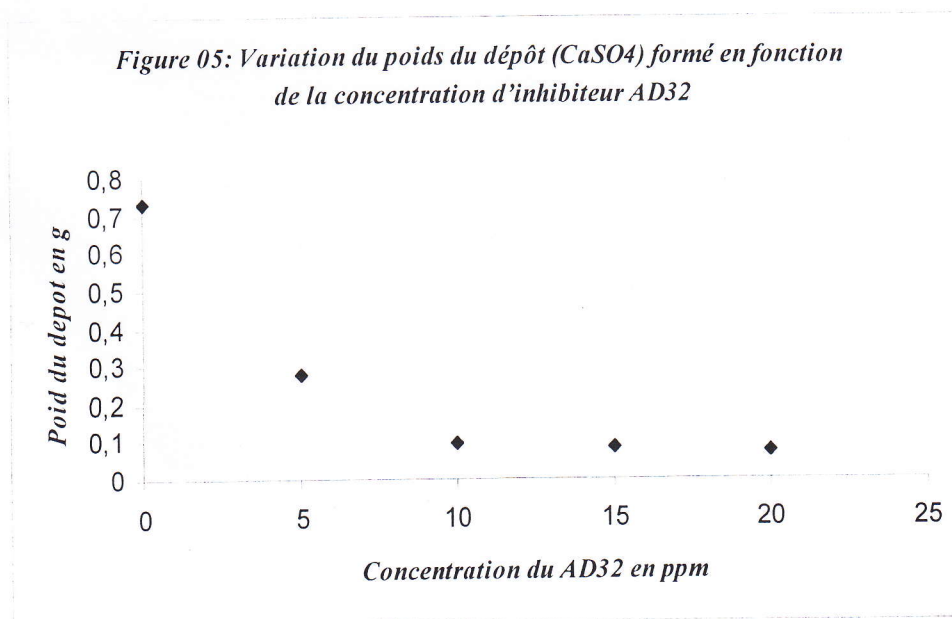


Figure 06: Variation de taux d'inhibition avec la concentration de l'inhibiteur AD32

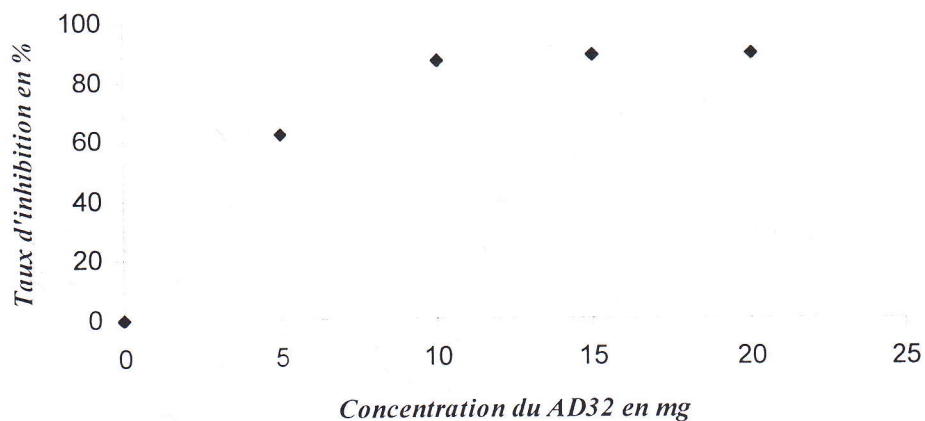
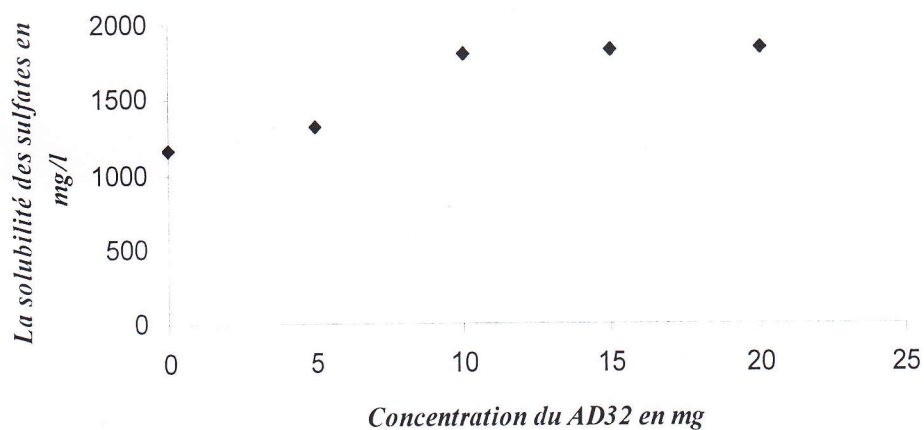


Figure 07: Variation de la solubilité des sulfates en fonction de la concentration de l'inhibiteur AD32



Les résultats obtenus des figures IV-05, 06, 07 représentent le comportement de dépôt (CaSO_4) et de sulfate avec différentes concentrations du AD32, qui montrent que l'addition de l'inhibiteur diminue le poids du dépôt, cette diminution continue progressivement avec la quantité d'inhibiteur ajouter. Cette diminution du poids de CaSO_4 formé est confirmée par l'augmentation de la teneur des sulfates solubles d'après la figure IV-07, il est à noter que les optimums concordent parfaitement.

Donc la concentration optimale de l'inhibiteur AD32 est entre 10 et 20ppm pour un taux d'inhibition comprise entre 86.73 et 89.60%.

IV-6-2-Mécanisme d'inhibition du AD32:

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

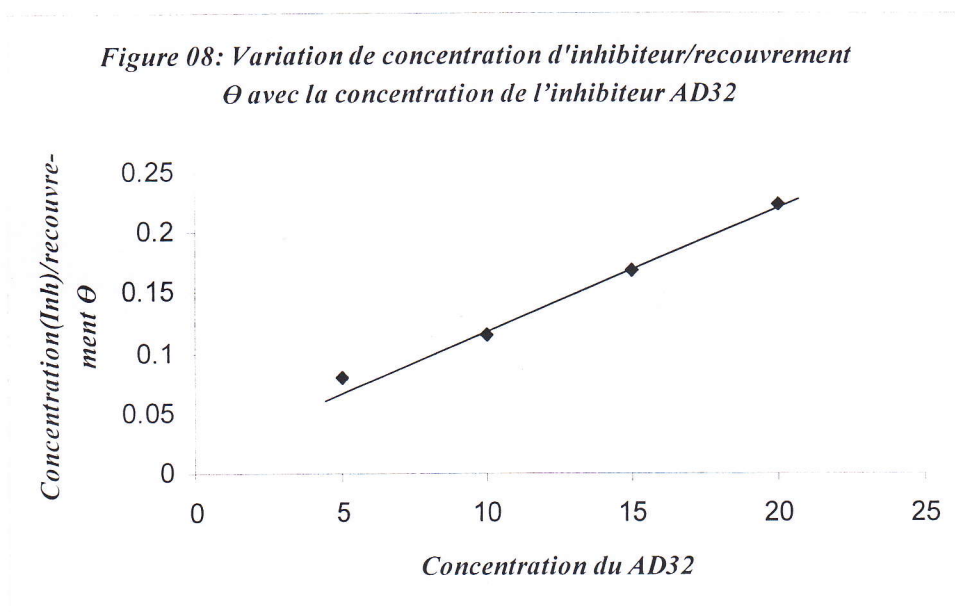
Le tracé de la courbe de l'isotherme de Langmuir en utilisant l'équation (1).

Les résultats sont reportés dans le tableau IV-04,

C_{inh}	5	10	15	20
θ	62,24	86,73	88,64	89,6
$\frac{C_{inh}}{\theta}$	0,08	0,115	0,169	0,223

Tableau IV.04: Variation de la concentration(inh)/le recouvrement θ avec la concentration d'inhibiteur AD32

Ces résultats sont représentés par la figure IV-08 :



D'après la figure IV-08, on remarque que le tracé de la courbe de l'isotherme de Langmuir donne une droite ce qui indique que le mécanisme d'inhibition suit l'isotherme de Langmuir, donc le mode d'action de cet inhibiteur est l'adsorption, et de premier type.

IV-7-Etude d'inhibition par SI4012 :**IV-7-1-Efficacité de l'inhibiteur SI4012 :****1-Conditions expérimentales :**

- Température ambiante (28 °C)
- Pression atmosphérique
- pH neutre

- Les courbes ont été tracées dans un domaine de concentration correspondant à (0 ppm jusqu'au 20 ppm)

2-Résultats et discussions:

<i>Dosage de l'inhibiteur (PPM)</i>	<i>Poids du précipité formé (g)</i>	<i>Taux d'inhibition (%)</i>	<i>Concentration des sulfates (mg/l)</i>
0	0,731	0	1160
5	0,212	70.99	1223
10	0,085	88.73	1485
15	0,063	91.38	1632
20	0,056	92.34	1795

Tableau IV.05: Variations du poids du dépôt (CaSO_4) formé, le taux d'inhibition et la solubilité des sulfates avec la concentration d'inhibiteur SI4012

Ces résultats sont représentés par les graphes suivants :

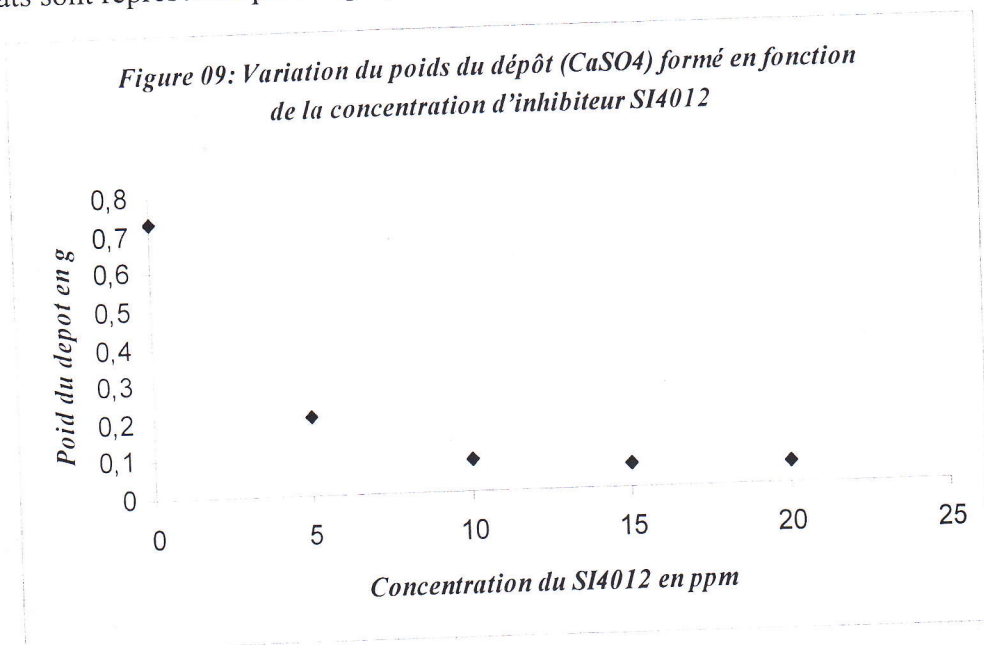


Figure 10: Variation de taux d'inhibition avec la concentration de l'inhibiteur SI4012

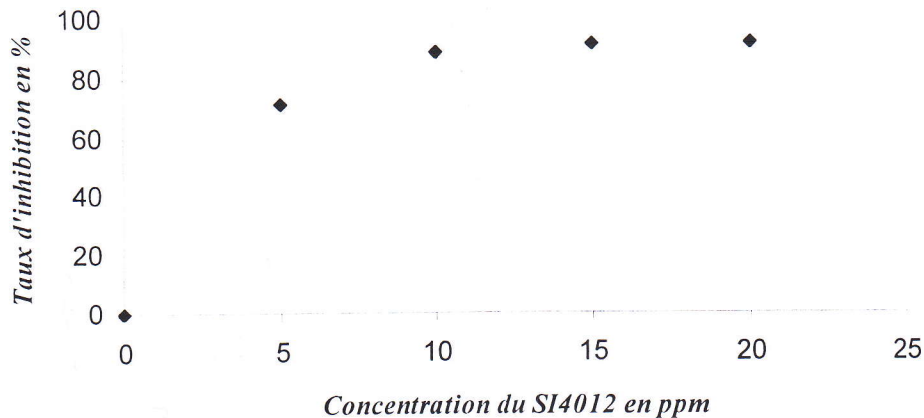
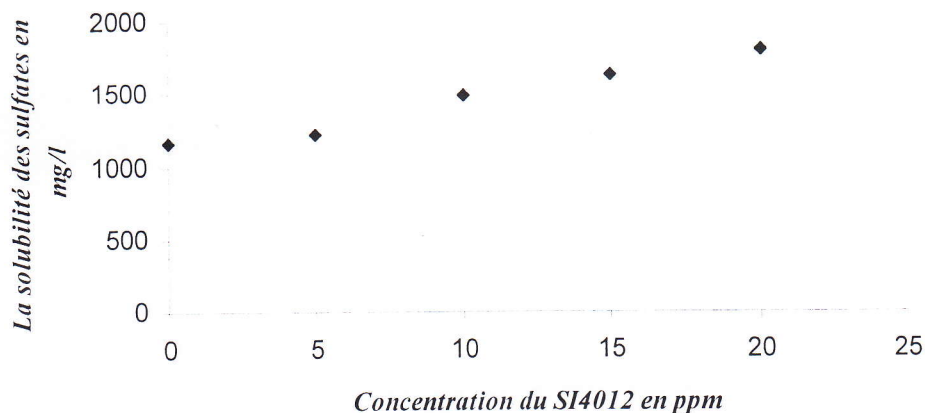


Figure 11: Variation de la solubilité des sulfates en fonction de la concentration de l'inhibiteur SI4012



Les résultats obtenus des figures IV-09, 10, 11 représentent le comportement de dépôt (CaSO_4) et de sulfate avec différentes concentrations du SI4012, qui montrent que l'addition de l'inhibiteur diminue le poids du dépôt précipité qui continue progressivement avec la quantité d'inhibiteur ajoutée, où le poids précipité maximal est 0.056g à 20ppm. Cette diminution du poids de CaSO_4 formé est confirmée par l'augmentation de la teneur des sulfates solubles d'après la figure IV-11, il est à noter que les optimums concordent parfaitement.

Donc la concentration optimale de l'inhibiteur SI4012 située entre 10 et 20ppm pour un taux d'inhibition comprise entre 88.73 et 92.34 %.

IV-7-2-Mécanisme d'inhibition du SI4012:

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

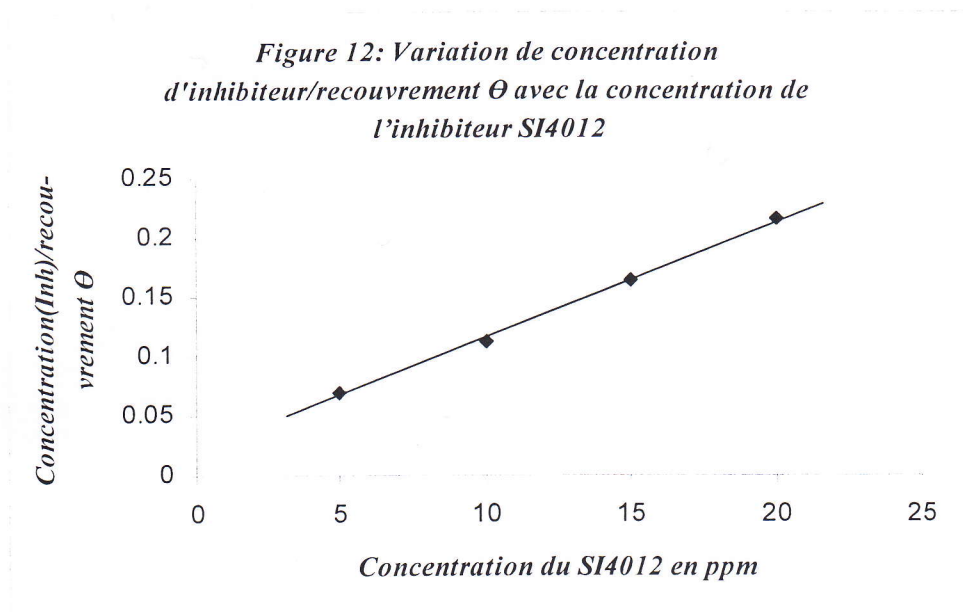
Le tracé de la courbe de l'isotherme de Langmuir en utilisant l'équation (1).

Les résultats sont reportés dans le tableau IV-06:

C_{inh}	5	10	15	20
θ	70,99	88,73	91,38	92,34
$\frac{C_{inh}}{\theta}$	0,07	0,112	0,164	0,216

Tableau IV.06: Variation de la concentration (inh)/le recouvrement θ avec la concentration d'inhibiteur SI4012

Ces résultats sont représentés par la figure IV-12 :



D'après la figure IV-12, on remarque que le tracé de la courbe de l'isotherme de Langmuir donne une droite, ce qui indique que le mécanisme d'inhibition suit l'isotherme de Langmuir, donc le mode d'action de cet inhibiteur est l'adsorption, et de premier type.

IV-8-Etude d'inhibition par FMTMA

IV-8-1-Efficacité d'inhibiteur FMTMA

1-Conditions expérimentales :

- Température ambiante (28 °C)
- Pression atmosphérique
- pH neutre
- Les courbes ont été tracées dans un domaine de concentration correspondant à (0 jusqu'au 20ppm)

2-Résultats et discussions:

Dosage de l'inhibiteur (PPM)	Poids du précipité formé (g)	Taux d'inhibition (%)	Concentration des sulfates (mg/l)
0	0,731	0	1160
5	0.260	64.43	1201
10	0.1391	80.97	1342
15	0.0801	89.04	1510
20	0.105	85.63	1422

Tableau IV.07: Variations du poids du dépôt (CaSO_4) formé, le taux d'inhibition et la solubilité des sulfates avec la concentration d'inhibiteur FMTMA

Ces résultats sont représentés par les graphes suivants :

Figure13: Variation du poids du depot(CaSo_4) formé en fonction de la concentration d'inhibiteur FMTMA

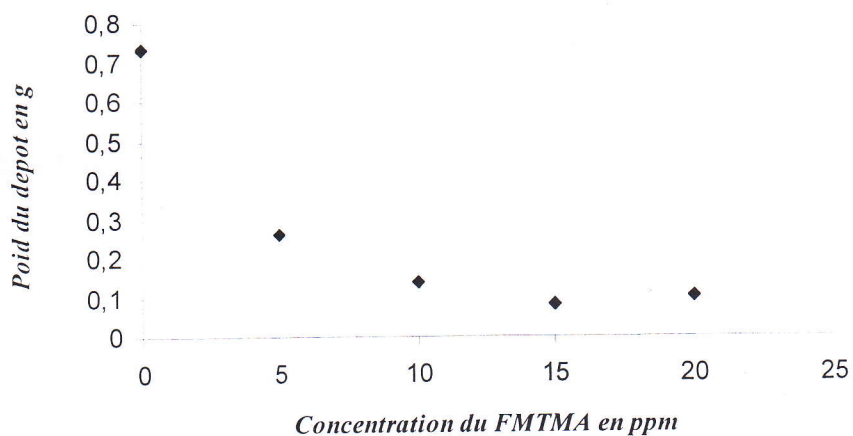
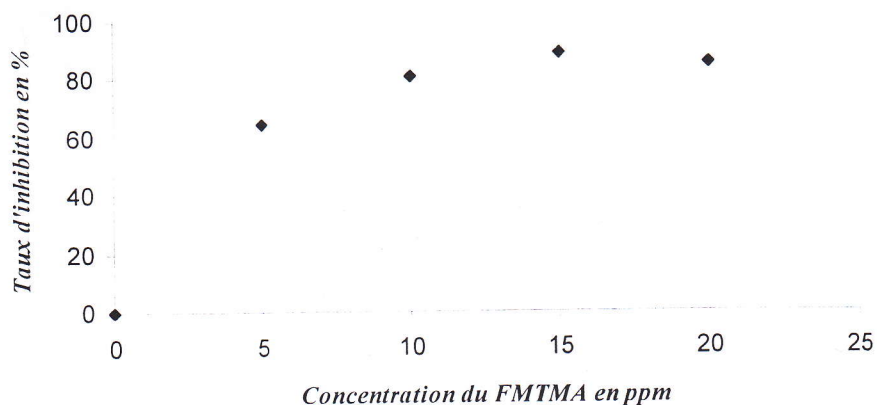
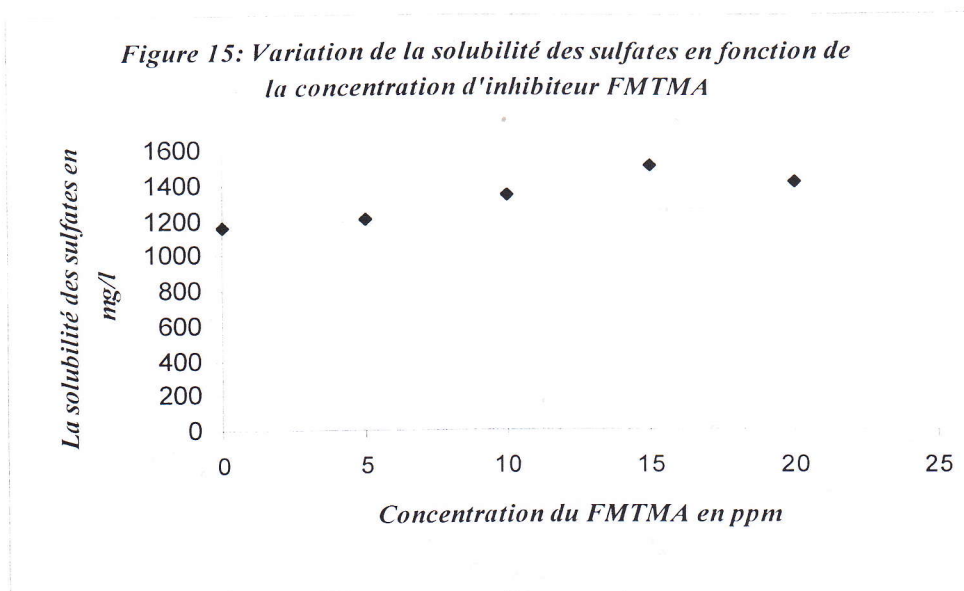


Figure 14: Variation de taux d'inhibition avec la concentration d'inhibiteur FMTMA





Les résultats obtenus des figures IV-13,14,15 représentent le comportement de dépôt (CaSO_4) et de sulfate avec différentes concentrations du FMTMA, qui montrent une diminution maximale du poids du dépôt (0.0801g) pour une concentration d'inhibiteur de l'ordre de 15ppm, au delà de 15ppm le poids du dépôt augment. Cette diminution du poids de CaSO_4 formé est confirmée par l'augmentation de la teneur des sulfates solubles d'après la figure IV-15, il est à noter que les optimums concordent parfaitement.

Donc la concentration optimale de l'inhibiteur FMTMA est de 15ppm pour un taux d'inhibition égal à 89.04 %.

IV-8-2-Mécanisme d'inhibition du FMTMA:

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

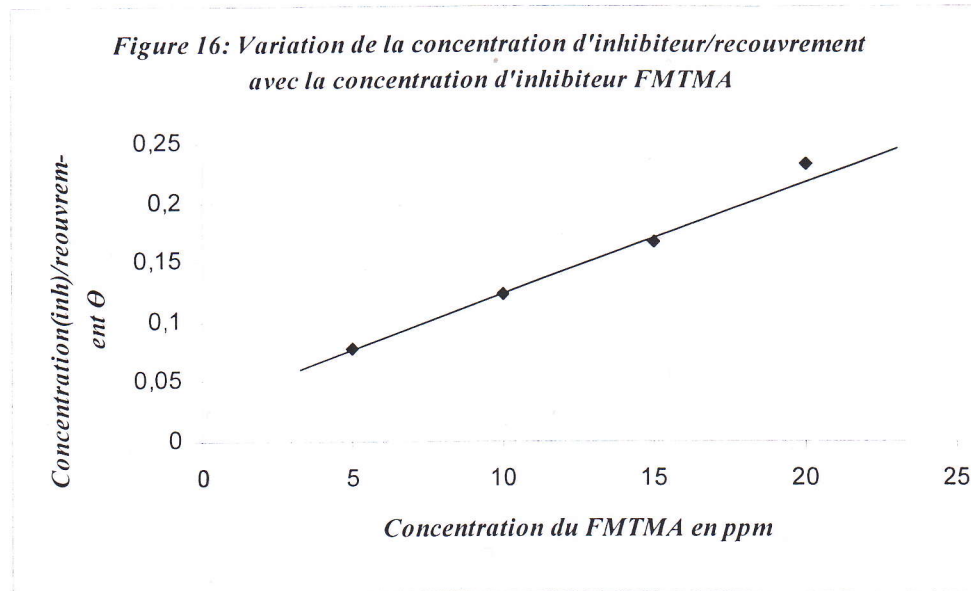
Le tracé de la courbe de l'isotherme de Langmuir en utilisant l'équation (1).

Les résultats sont reportés dans le tableau IV-08:

C_{inh}	5	10	15	20
θ	64.43	80.97	89.04	85.63
$\frac{C_{inh}}{\theta}$	0,077	0,123	0,168	0,233

Tableau IV.08: Variation de la concentration (inh)/le recouvrement θ avec la concentration d'inhibiteur FMTMA

Ces résultats sont représentés par la figure IV.16 :



D'après la figure IV-16, on remarque que le tracé de la courbe de l'isotherme de Langmuir donne une droite ce qui indique que le mécanisme d'inhibition suit l'isotherme de Langmuir, donc le mode d'action de cet inhibiteur est l'adsorption, et de premier type.

Conclusion :

Les résultats obtenus des testes de l'efficacité, montrent que le poids du dépôt est en nette déclinaison est atteint son maximum pour une concentration d'inhibiteur de l'ordre de 10ppm pour l'inhibiteur NALCOC6165, de l'ordre de 10 à 20ppm pour les inhibiteurs AD32, SI4012, et de l'ordre de 15ppm pour l'inhibiteur FMTMA synthétisé.

La comparaison des résultats obtenus de poids de CaSO_4 formés et teneur de sulfates solubles montre les optimums concordent parfaitement excepté pour l'inhibiteur NALCOC6165, qui permet d'avoir une teneur maximale de sulfates solubles pour une dose de 20ppm.

***A TEMPÉRATURE DU
RÉSERVOIR 90°C***

IV-9-Influence de la température sur l'inhibition (température du réservoir):**IV-9-1-Etude d'inhibition par NALCOC6165 :****IV-9-1-1-Efficacité de l'inhibiteur NALCOC6165 :****1-Conditions expérimentales :**

- Température du réservoir (90°C)
- Pression atmosphérique
- pH neutre
- Les courbes ont été tracées dans un domaine de concentration correspondant à (0 ppm jusqu'au 20 ppm)

2-Résultats et discussions:

<i>Dosage de l'inhibiteur (PPM)</i>	<i>Poids du précipité formé (g)</i>	<i>Taux d'inhibition (%)</i>	<i>Concentration des sulfates (mg/l)</i>
0	1,039	0	700
5	0,224	78.15	1600
10	0,069	93.35	1840
15	0.051	95.09	1789
20	0,043	95.86	1720

Tableau IV.09: Variations du poids du dépôt (CaSO_4) formé, le taux d'inhibition et la solubilité des sulfates avec la concentration d'inhibiteur NALCOC6165 à 90 °C

Ces résultats sont représentés par les graphes suivants :

Figure 17: Variation du poids du dépôt (CaSO_4) formé en fonction de la concentration d'inhibiteur NALCOC6165 à 90 °C

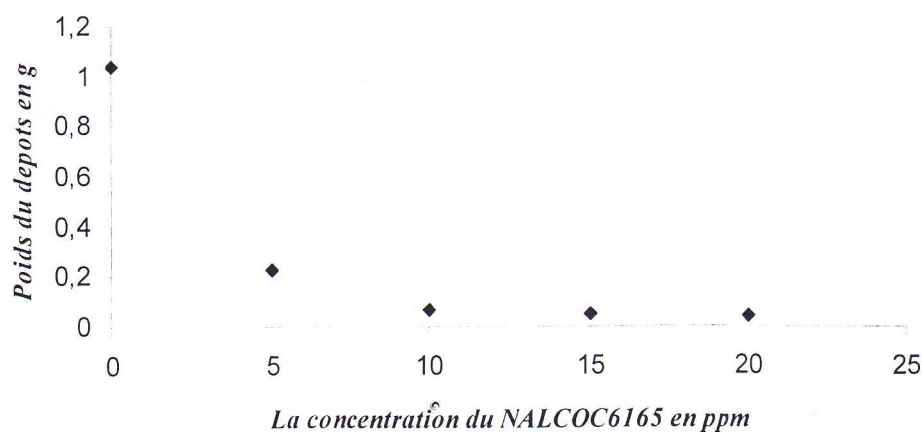


Figure 18: Variation de taux d'inhibition avec la concentration d'inhibiteur NALCOC6165 à 90 °C

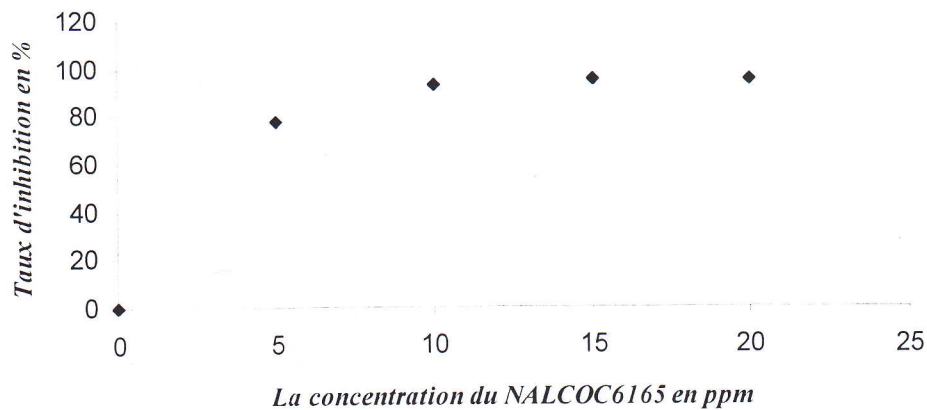
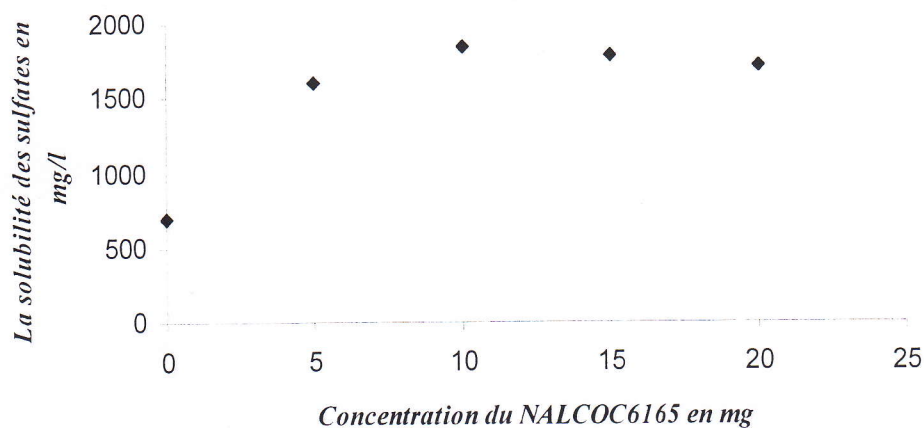


Figure 19: Variation de la solubilité des sulfates en fonction de la concentration de l'inhibiteur NALCOC6165 à 90 °C



Les résultats obtenus des figures IV-17,18,19, représentent la variation du poids du dépôt formé, le taux d'inhibition, et la solubilité des sulfates avec la concentration de l'inhibiteur NALCOC6165 qui montrent le poids du dépôt est en diminution appréciable est atteint son plafond (0.043g) pour une concentration de l'ordre de 20ppm. Cette décroissance du poids de CaSO_4 formé n'est pas confirmée par l'augmentation de la teneur des sulfates solubles d'après le figure IV-19, on remarque qu'il y a un contradictoire entre les optimums, où la teneur des sulfates présente un optimum égal à 1840mg/l pour une dose de 10 ppm.

En comparant les résultats de tableau IV-01 et tableau IV-09 on remarque qu'il y a une influence de la température sur l'optimum de la concentration de l'inhibiteur.

Donc la concentration optimale de l'inhibiteur NALCOC6165 à 90°C située entre 10 et 20ppm pour un taux d'inhibition comprise entre 93.35 et 95.86 %.

IV-9-2-Etude d'inhibition par AD32 :**IV-9-2-1- Efficacité de l'inhibiteur AD32 :****1-Conditions expérimentales :**

- Température ambiante (90°C)
- Pression atmosphérique
- pH neutre
- Les courbes ont été tracées dans un domaine de concentration correspondant à (0 ppm jusqu'au 20 ppm)

2-Résultats et discussions:

<i>Dosage de l'inhibiteur (PPM)</i>	<i>Poids du précipité formé (g)</i>	<i>Taux d'inhibition (%)</i>	<i>Concentration des sulfates (mg/l)</i>
0	1,039	0	700
5	0,396	61.88	1500
10	0,080	92.30	1750
15	0,085	91.81	1704
20	0,097	90.66	1620

Tableau IV.10: Variations du poids du dépôt (CaSO_4) formé, le taux d'inhibition et la solubilité des sulfates avec la concentration d'inhibiteur AD32 à 90°C

Ces résultats sont représentés par les graphes suivants :

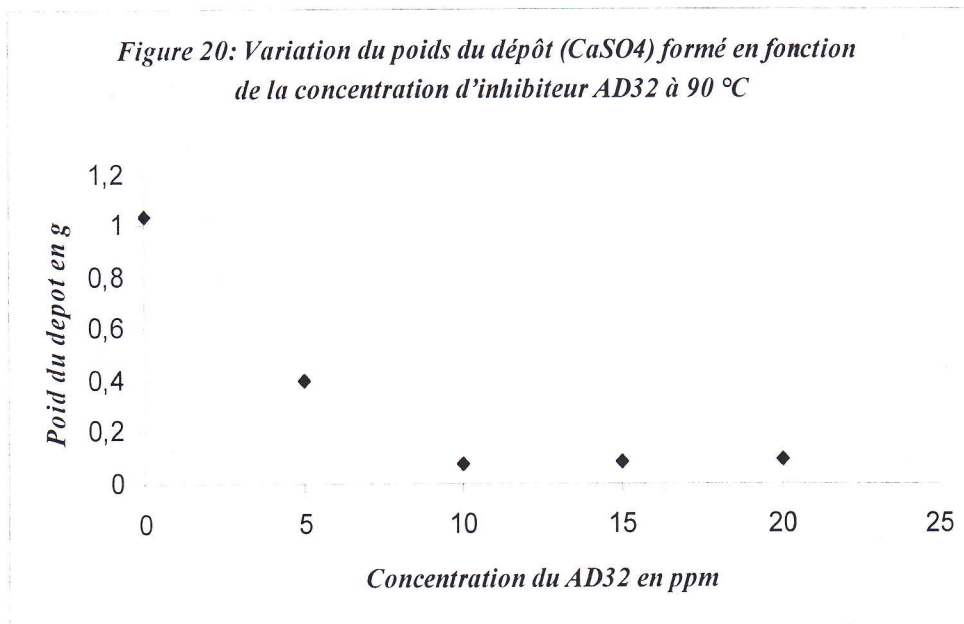


Figure 21: Variation de taux d'inhibition avec la concentration de l'inhibiteur AD32 à 90 °C

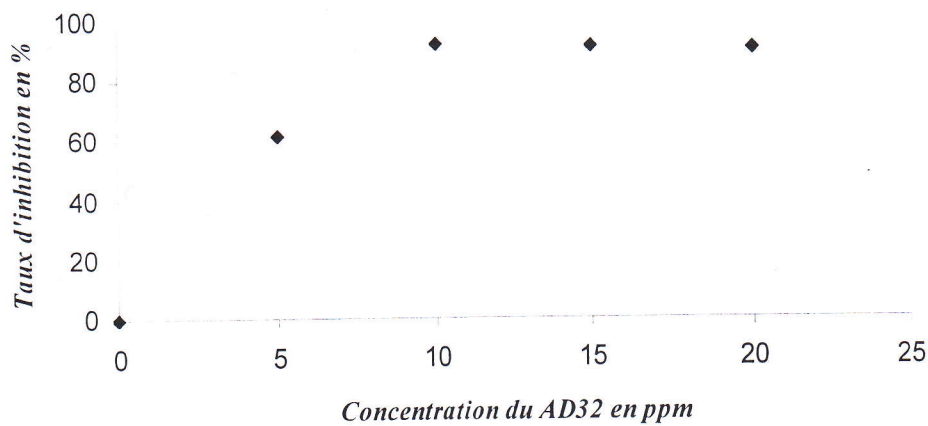
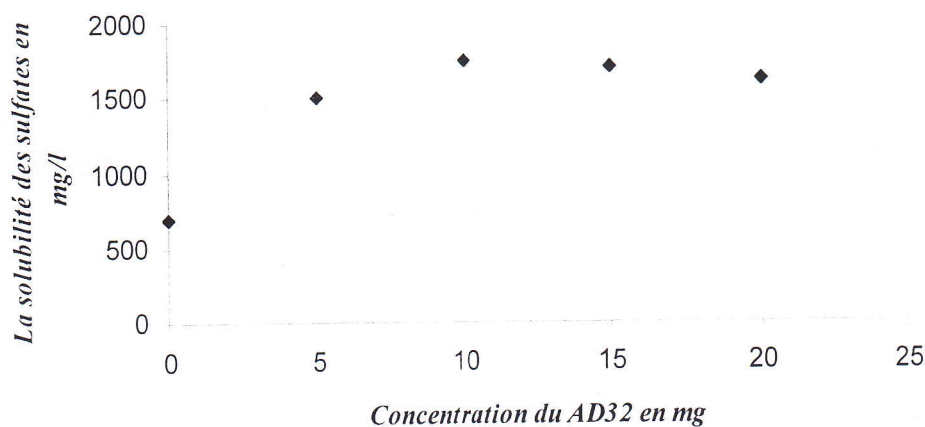


Figure 22: Variation de la solubilité des sulfates en fonction de la concentration de l'inhibiteur AD32 à 90 °C



Les résultats obtenus des figures IV-20,21,22, représentent la variation du poids du dépôt formé, le taux d'inhibition, et la solubilité des sulfates avec la concentration de l'inhibiteur AD32 à 90°C qui montrent une diminution maximale du poids du dépôt (0.080g) pour une concentration d'inhibiteur de l'ordre de 10ppm, au delà de 10ppm le poids du dépôt augmente. Cette diminution du poids de CaSO_4 formé est confirmée par l'augmentation de la teneur des sulfates solubles d'après la figure IV-22, on remarque que les optimums sont similaires.

En comparant les résultats de tableau IV-03 et tableau IV-10 on remarque qu'il y a une influence de la température sur l'optimum de l'inhibiteur.

Donc la concentration optimale de l'inhibiteur AD32 à 90°C est de 10ppm pour un taux d'inhibition égal 92.30 %.

IV-9-3-Etude d'inhibition par SI4012 :**IV-9-3-1-Efficacité de l'inhibiteur SI4012:****1-Conditions expérimentales :**

- Température du réservoir (90 °C)
- Pression atmosphérique
- pH neutre
- Les courbes ont été tracées dans un domaine de concentration correspondant à (0 jusqu'au 20ppm)

2-Résultats et discussions:

<i>Dosage de l'inhibiteur (PPM)</i>	<i>Poids du précipité formé (g)</i>	<i>Taux d'inhibition (%)</i>	<i>Concentration des sulfates (mg/l)</i>
0	1,039	0	700
5	0,240	76.90	1612
10	0,073	92.97	1840
15	0.076	92.68	1774
20	0,079	92.39	1713

Tableau IV.11: Variations du poids du dépôt (CaSO_4) formé, le taux d'inhibition et la solubilité des sulfates avec la concentration d'inhibiteur SI4012 à 90°C

Ces résultats sont représentés par les graphes suivants :

Figure 23: Variation du poids du dépôt (CaSO_4) formé en fonction de la concentration d'inhibiteur SI4012 à 90 °C

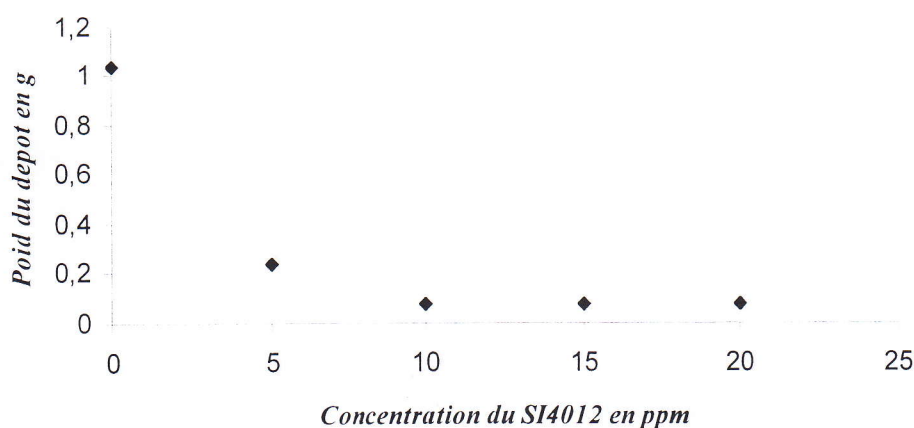


Figure 24: Variation de taux d'inhibition avec la concentration de l'inhibiteur SI4012 à 90 °C

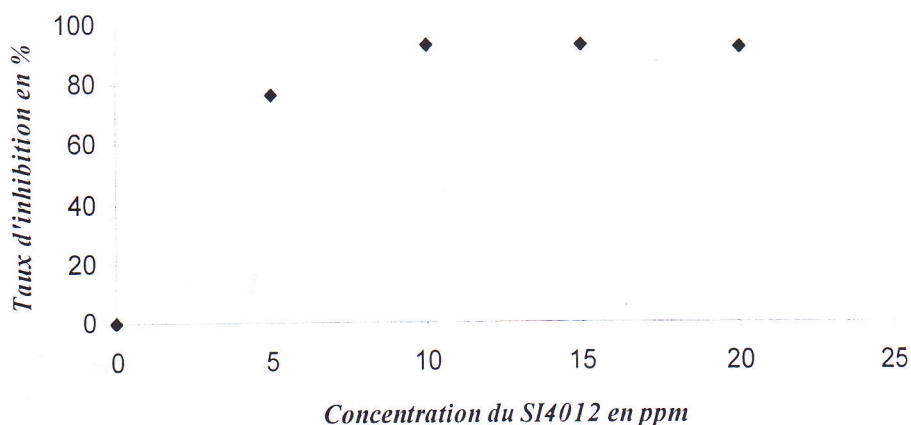
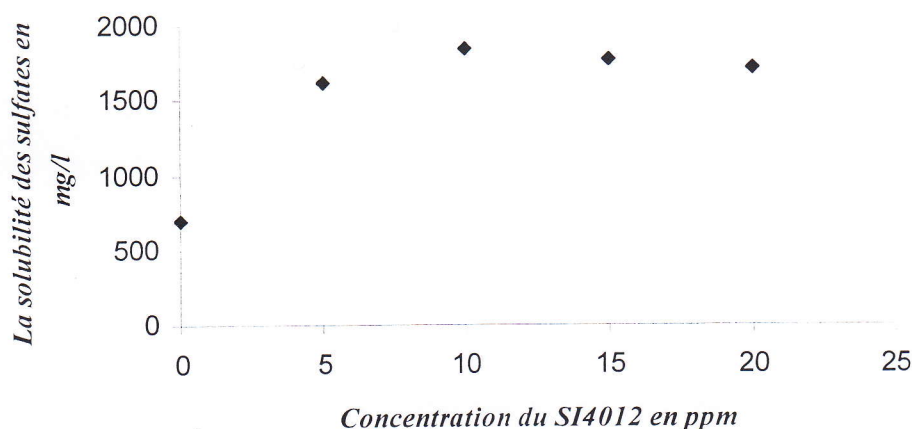


Figure 25: Variation de la solubilité des sulfates en fonction de la concentration de l'inhibiteur SI4012 à 90 °C



Les résultats obtenus des figures IV-23,24,25, représentent la variation du poids du dépôt formé, le taux d'inhibition, et la solubilité des sulfates avec la concentration de l'inhibiteur SI4012 à 90°C qui montrent une diminution maximale du poids du dépôt (0.073g) pour une concentration d'inhibiteur de l'ordre de 10ppm. Cette décroissance du poids de CaSO_4 formé est confirmée par l'augmentation de la teneur des sulfates solubles d'après la figure IV-25, on remarque que les optimums sont similaires. D'où par comparaison entre les résultats de tableau IV-05 et tableau IV-11, on remarque qu'il y a aussi une influence de la température sur l'optimum de l'inhibiteur.

Donc la concentration optimale de l'inhibiteur SI4012 à 90°C est de 10ppm pour un taux d'inhibition égal 92.97 %.

IV-9-4-Etude d'inhibition par FMTMA :**IV-9-4-1-Efficacité de l'inhibiteur FMTMA:****1-Conditions expérimentales :**

- Température du réservoir (90°C)
- Pression atmosphérique
- pH neutre
- Les courbes ont été tracées dans un domaine de concentration correspondant à (0 jusqu'au 20ppm)

2-Résultats et discussions:

<i>Dosage de l'inhibiteur (ppm)</i>	<i>Poids du précipité formé (g)</i>	<i>Taux d'inhibition (%)</i>	<i>Concentration des sulfates (mg/l)</i>
0	1,039	0	700
5	0,3621	65.14	1172
10	0,25	75.93	1210
15	0,1035	90.03	1609
20	0,1181	88.63	1403

Tableau IV.12: Variations du poids du dépôt (CaSO_4) formé, le taux d'inhibition et la solubilité des sulfates avec la concentration d'inhibiteur FMTMA à 90°C

Ces résultats sont représentés par les graphes suivants :

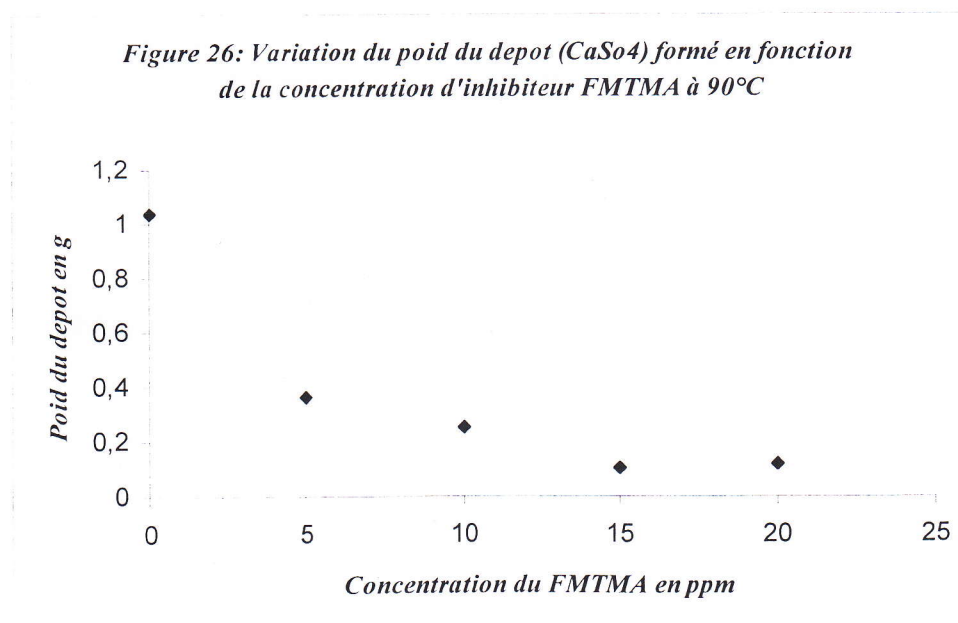


Figure 27: Variation du taux d'inhibition avec la concentration d'inhibiteur FMTMA à 90°C

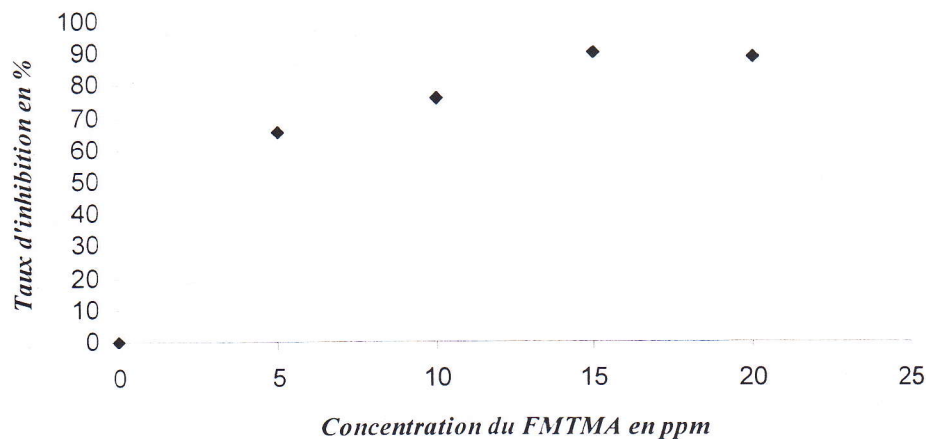
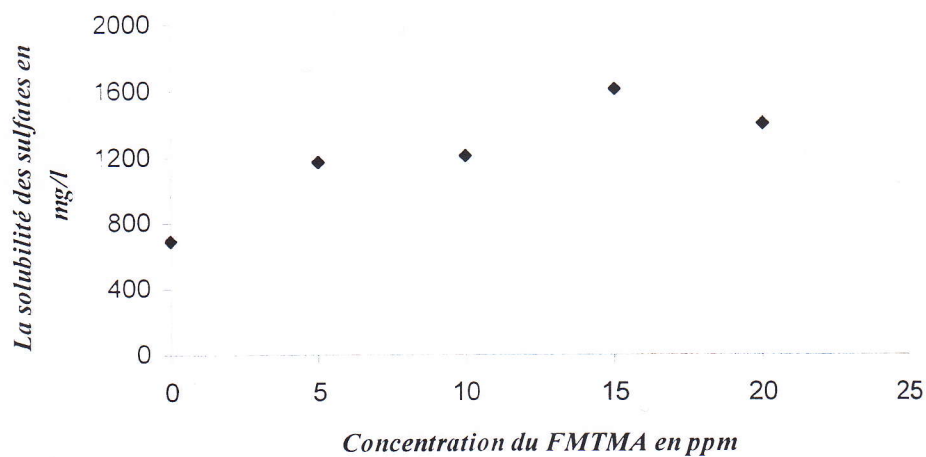


Figure 28: Variation de la solubilité des sulfates en fonction de la concentration d'inhibiteur FMTMA à 90°C



Les résultats obtenus des figures IV-26,27,28, représentent la variation du poids du dépôt formé, le taux d'inhibition, et la solubilité des sulfates avec la concentration de l'inhibiteur FMTMA à 90°C qui montrent une diminution maximale du poids du dépôt (0.1035g) pour une concentration d'inhibiteur de l'ordre de 15ppm. Cette décroissance du poids de CaSO_4 formé est confirmée par l'augmentation de la teneur des sulfates solubles d'après la figure IV-28, on remarque que les optimums sont similaires. D'où par comparaison entre les résultats de tableau IV-07 et tableau IV-12 on remarque qu'il y a une influence de la température sur l'optimum de l'inhibiteur.

Donc la concentration optimale de l'inhibiteur FMTMA à 90°C est de 15ppm pour un taux d'inhibition égal 90.03 %.

Conclusion:

Dans cette section, on conclue que les concentrations optimales des inhibiteurs à 90°C sont de l'ordre de 10 à 20ppm pour l'inhibiteur NALCOC6165, de l'ordre de 10ppm pour les inhibiteurs AD32 et SI4012 et de l'ordre de 15ppm pour l'inhibiteur FMTMA synthétisé. Cette diminution du poids de CaSO_4 formé est confirmée par l'augmentation de la teneur des sulfates solubles. Il est à noter que les optimums concordent parfaitement excepté pour l'inhibiteur NALCOC6165, qui permet d'avoir une teneur maximale de sulfates solubles pour une dose de 10ppm. En comparant des résultats obtenus précédemment (température est 28°C), on conclue aussi que la température a une influence sur l'inhibition.

***CONCLUSION
GÉNÉRALE***

Conclusion générale

Au vu des différents résultats obtenus lors de cette étude, j'ai conclu que :

Il y a une concordance presque parfaite entre les deux méthodes excepté pour l'inhibiteur NALCOC6165 qui est contradictoire. En effet, une augmentation de la quantité de précipité est souvent accompagnée par une diminution de la concentration des sulfates et vis versa.

Un excès d'inhibiteur peut avoir un effet inverse d'où la nécessité de procéder à des optimisations.

La température a un effet important pour l'inhibition des dépôts du sulfate de calcium.

Les doses optimales sont situées aux alentours de 10 à 20ppm. En comparant les valeurs de taux d'inhibition, on remarque que l'inhibiteur NALCOC6165 montre l'effet d'inhibition important et le plus efficace des quatre agents testés et avec une protection comprise entre 91 et 96 % selon la température d'utilisation.

Le mécanisme d'inhibition de quatre inhibiteurs testés suit l'isotherme de Langmuir, donc le mode d'action des inhibiteurs est l'adsorption de premier type.

Références Bibliographiques

- [1] B. LEFUR et C. MARLE, « L'exploitation des gisements d'hydrocarbures, domaine scientifique et principes généraux ». Technip, 1974, p 45-51
- [2] Les techniques nouvelles pour l'exploration et l'exploitation des ressources de pétrole et de gaz, Technip, 1979, p 68,69,70
- [3] M. LATI, «Cours de production, Récupération assistée », tome 6, Technip, Paris, 1975
- [4] Marcel. G. RITTER, « Cours de forage », Technip, 1976
- [5] I. ABRIKOSSOV, I. GOUTMAN, « Géologie du pétrole, généralités, prospection, exploitation », Edition Mir, 1986
- [6] Boffardi, Bennett P, Scale and Deposit Control for Reverse Osmosis. AWWA Membrane Technology Conference Proceeding. New Orleans. LA:AWWA, February 23-26 1997.
- [7] Kasper, Dennis R, Pre-and Post treatment Processes For Membrane Water Treatment System. AWWA Proceedings Membrane Technology Conference Baltimore, MD:AWWA, August 14 1993: p112.
- [8] Sous-commission production du comité des techniciens de la chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel, « Manuel de traitement des eaux d'injection », Technip, Paris, 1973, p 105-120, 254-260.
- [9] Manuel des désémulsionnants PROCHINOR. CECA, 1984
- [10] David R. LIDE « Handbook of chemistry and physics », 79th edition, 1998-1999
- [11] J.RADIER, « L'analyse chimique et physico-chimique de l'eau », Dunod, Paris
- [12] ESKEL NORDEL, « Water treatment for industrial and other uses », Reinhold Publishing Corp, New York
- [13] Mémento technique de l'eau, Degrémont.
- [14] Himelstein, Walter D. and Zahid Amjad, The Role of Water Analysis, Scale Control and Cleaning Agent in Reverse Osmosis. Ultrapure Water, March/April 1985.
- [15] Instantanés chimiques. Oct. 1965, n°30
- [16] COWAN « Some secondary properties of chemicals used for mineral scale inhibition », symposium on oil field chemicals, Amer. Chem., Division of Petroleum Chemistry, Houston, Fév. 1970
- [17] Les phosphates à solubilité contrôlée : une solution souple aux problèmes de tartre dans les gisements d'huile. J. Petrol. Technol., Oct 1959
- [18] A novel Cu(OTf)₂ mediated three component high yield synthesis of α -aminophosphonates Abhimanyu S. Paraskar and Arumugam Sudalai Arkivoc 06-1838EP) pp 183-189 2006 Article
- [19] Arbuzov, A. E.; J. Russ. Phys. Chem. Soc. 1906, 38, 687.
- [20] Arbuzov, A. E.; Chem. Zentr. 1906, II, 1639.
- [21] P. B. Iveson, M. P. Lowe, J. C. Lockhart. Polyhedron **12**, 2313 (1993).

- [22] M.V. Rudoino, N. A. Kaslina, N. V. Tchurilina, I.A. Poletayeva, A.V. Kessenikh, M.I. Kabachnik. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Kh m.* 2768 (1984).
- [23] K. Moedritzer and R. R. Irani. *J. Org. Chem.* 31, 1603 (1966).
- [24] Henry Roques, *Fondements théoriques du traitement chimique des eaux*, Volume 1, Paris, 1990.
- [25] T. J. Kealy et P. L. Pauson, *Nature*, (1951), 168, 1039.
- [26] S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.* (1952), 632. For a description of the chemistry and chronology of these two papers, see G. B. Kauffman, *J. Chem. Educ.* (1983), 60, 185.
- [27] K. L. Rinchart, et coll, *J. Am. Chem. Soc.* (1960), 82, 4111
- [28] Y. T. Struchkov. *J. Gen. Chem. U. S. S. R.*, (1957), 27, 2093
- [29] R. W. Fish, M. Rosenblum, *J. Org. Chem.*, (1965), 30, 1253
- [30] A. N. Nesmeyanov, E. G. Perevalova, Z. A. Beinoravichute and I. G. Malygina, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, (1958), 120, 1963.
- [31] W. E. Moffitt, *J. Am. Chem.* (1954), 76, 3386.
- [32] G. Wilkinson, *Org. Syn.*, (1956), 36, 31.
- [33] T. Leigh, *J. Chem. Soc.*, (1964), 3294.
- [34] Pauson, *Quart. Revs. (London)*, (1955), 9, 391.
- [35] G.F. Cordes., *Fr. Pat.* 1,341, 880 [*C. A.* (1954), 60, 6873].
- [36] Fischer and Jira. *Z. Naturforsch., J. Am. Chem. Soc.*, (1953), 77, 3012.
- [37] G. Wilkinson, Pauson, and Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, (1954), 76, 1970.
- [38] G. Wilkinson, *Organic Syntheses*, (1963), Coll. 4, p.473.
- [39] G. Wilkinson, *Organic Syntheses*, (1956), 36, p.31.
- [40] Wilkinson and Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.*, (1954), 76, 4281; Wilkinson and Cotton, *Chem. & Ind. (London)*. (1954), 307; Birmingham, Fischer, and Wilkinson, *Naturwiss.*, (1955), 42, 96; Wilkinson, Cotton, and Birmingham, *J. Inorg. Nuclear Chem.*, (1956), 2, 95; Cotton and Wilkinson, *Z. Naturforsch.*, (1954), 9b, 417; Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, (1952), 74, 6146; Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, (1952), 74, 6148; Cotton, Whipple, and Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, (1953), 75, 3586; Wilkinson and Birmingham, *J. Am. Chem. Soc.*, (1954), 76, 6210; Pauson and Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, (1954), 76, 2024.
- [41] Parkins, A.W.; Poller, R.C. *An Introduction to Organometallic Chemistry*; Oxford University Press, Inc.: New York, NY, (1986); 21, 36, 63, 75, 104.
- [42] Lukehart, Charles M. *Fundamental Transition Metal Organometallic Chemistry*; Wadsworth, Inc.: Belmont, CA, (1985); 87.
- [43] Galow, H.Trent; *Fluorocarbonylferrocene. A Versatile Intermediate for Ferrocene Esters and Amides.* *J. Org. Chem.* (1999), 64, 3745.
- [44] Ni, Yizeng; Manners, Ian; Sheridan, John B.; Oakley, Richard T. *Synthesis of a Ferrocene-Based Polymer via Ring-Opening Polymerization.* *J. Chem. Educ.* (1998), 75 (6), 766.

[45] Borman. Stu. Ferrocene Derivatives Find Use as Chiral Catalysts. Chem. Eng. News (1996), 74, 38.

[46] Ahn, Kyo Han; Cho, Chang-Woo; Baek, Hyon-Ho; Park, Jaiwook; Lee Sunwoo. An Efficient Diastereoselective Synthesis of Chiral Oxazolinyferrocene Compounds. J. Org. Chem. (1996), 61, 4937.

[47] Galow, Trent H.; Rodrigo, Jason; Cleary, Katherine; Cooke, Graeme; Rotello, Vincent M. Flurocarbonylferrocene. A Versatile Intermediate for Ferrocene Esters and Amides. J. Org. Chem. (1999), 64, 3745.

[48] J. K. Linsdsay and C. R. Hauser, J. Org. Chem., (1957), 22, 355.

[49] D. Lednicer and C. R. Hauser, Org. Syn., (1960), 40, 31.

[50] P. J. Graham, R. V. Lindsey, G. W. Parshall, M. L. Peterson, and G. M. Witman, J. Am. Chem. Soc., (1957), 79, 3416.

[51] Test d'efficacité d'inhibition (CRD/SH/HMD).

ANNEXE

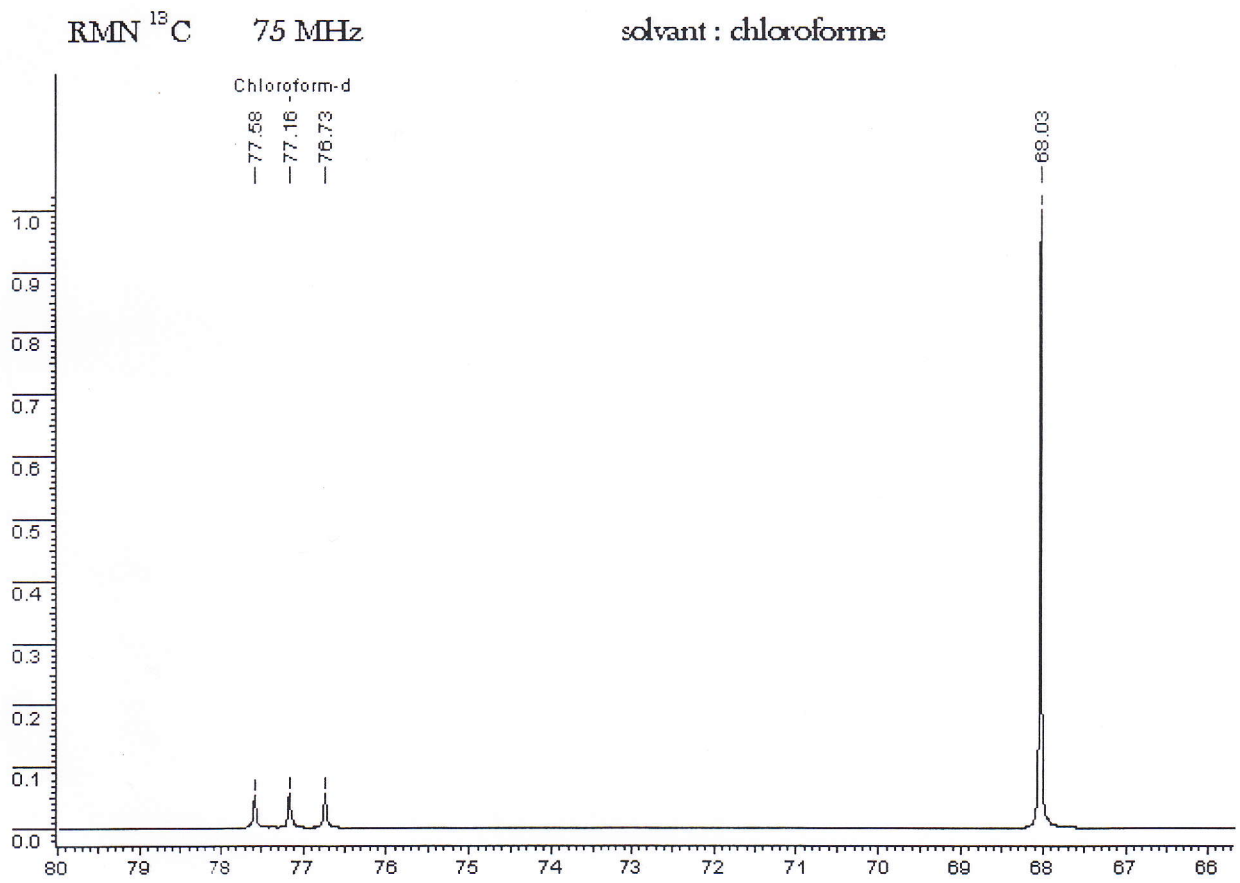


Figure N°01: Spectre de RMN ^{13}C de ferrocène

RMN ^1H 300 MHz

solvant : chloroforme

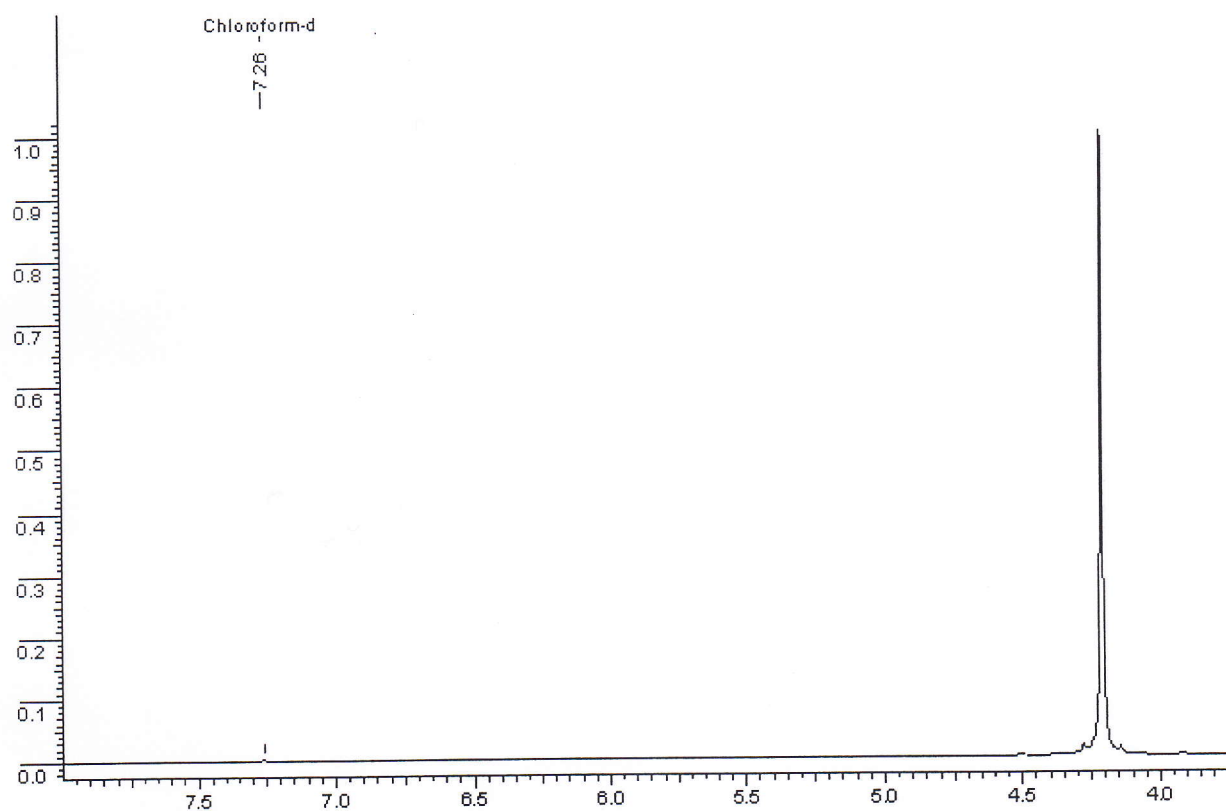


Figure N°02: Spectre de RMN ^1H de ferrocène

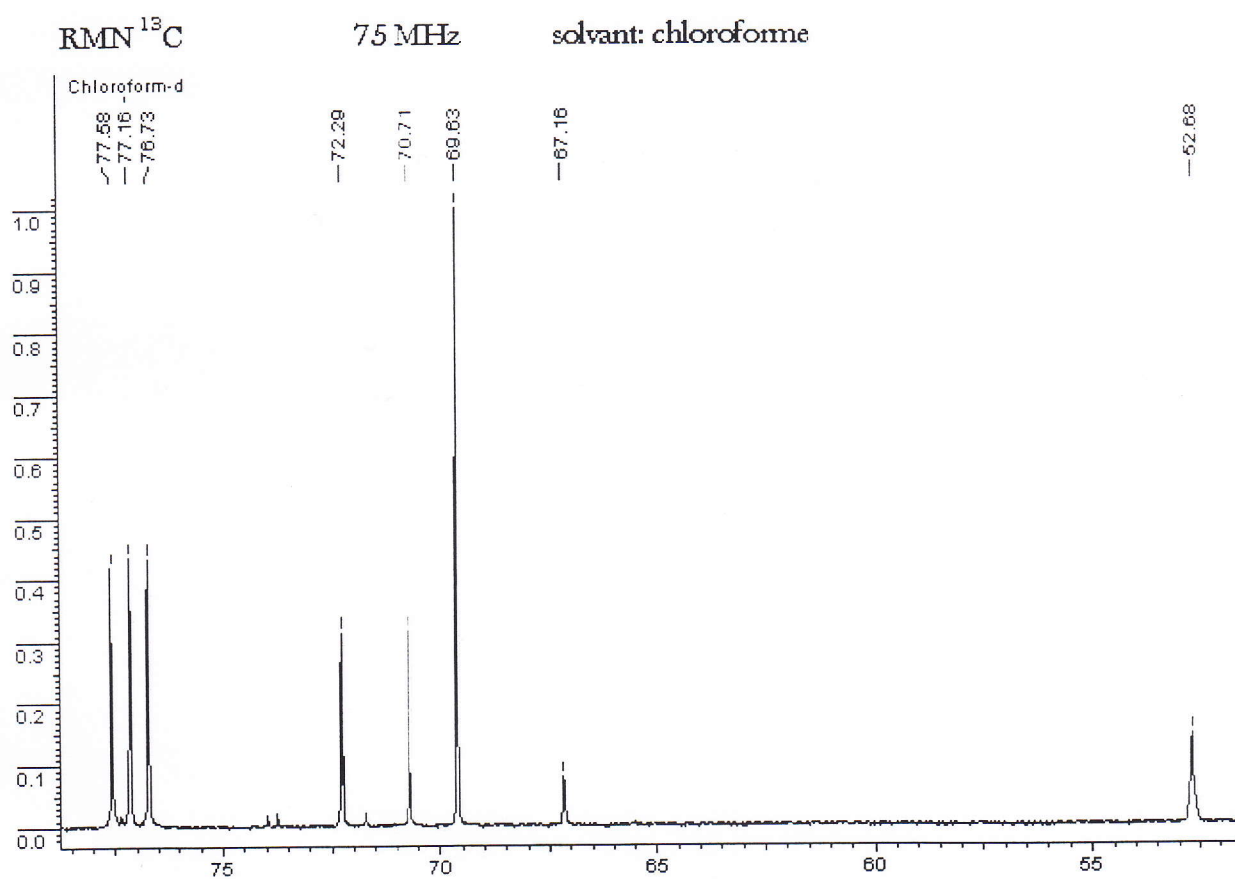


Figure N°03: Spectre de RMN ^{13}C de ferrocénylméthyltriméthylamonium

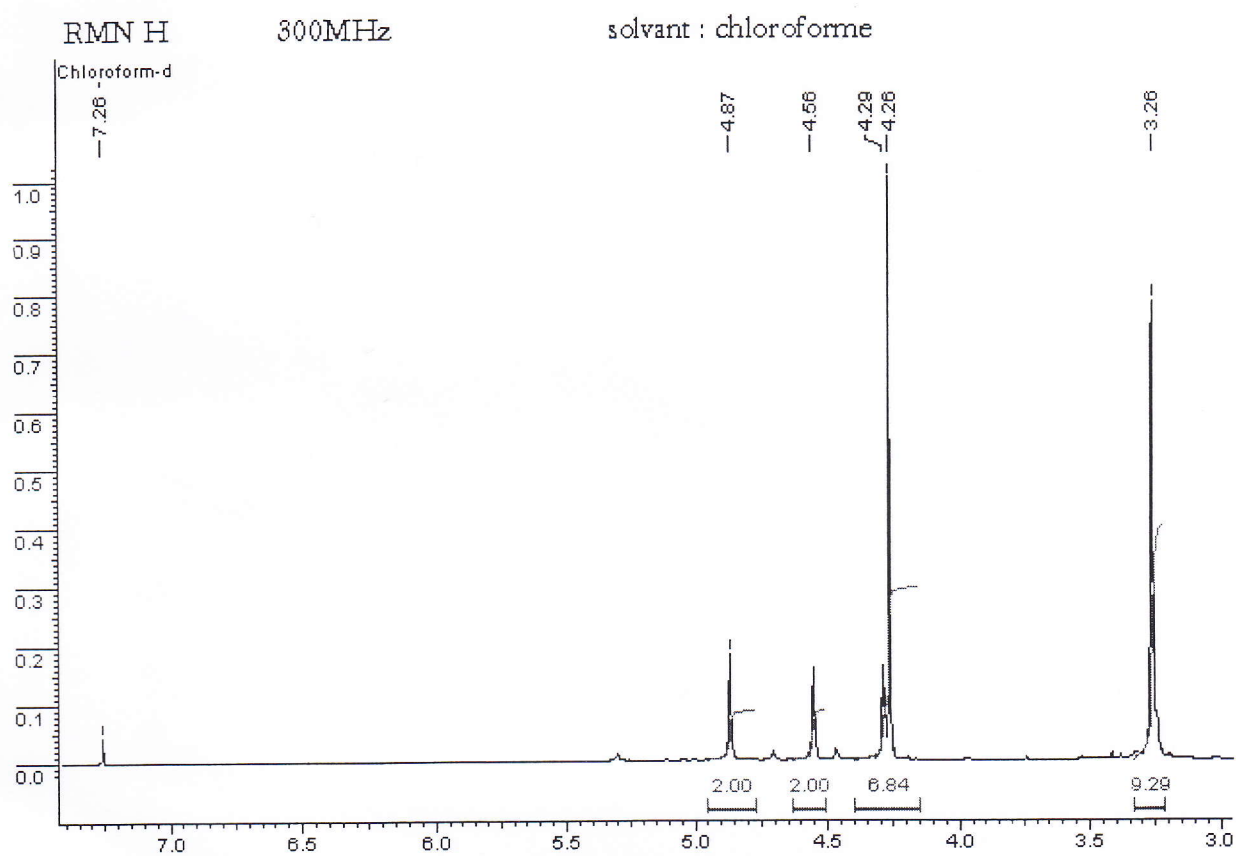


Figure N°04 : Spectre de RMN ^1H de ferrocénylméthyltriméthylammonium