

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA – BEJAIA



Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

Mémoire de fin de cycle

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

En Génie des Procédés option génie chimique

Thème

Etude de l'efficacité d'inhibiteur de corrosion en présence des produits de traitements dans l'industrie pétrolière.

Etudiants :

✚ Djouhri Lyés.

Encadreur : Dr. Dehouche Nadjat.

✚ Titouah Khaled.

Promotion : 2018

Remerciement

Nous tenons à remercier :

Enormément et entièrement Dieu qui nous a donné la force, et la santé pour réaliser ce travail.

Notre encadreur Dr Dehouche Nadjjet, enseignante à l'université Abderrahmane Mira de Bejaia, de nous avoir suivi durant notre travail dans le cadre de la préparation de ce mémoire, pour ses précieux conseils, et sa disponibilité.

Tous les enseignants de Génie des Procédés qui étaient pour nous, un guide tout au long de notre cursus universitaire (2013-2018)

On tient à remercier les jurys Dr Zaidi et Dr. Zaabar pour avoir accepté d'examiner notre travail.

Mr. Fedhla Lyes de nous avoir accueilli au niveau du Centre de Recherche et Développement Sonatrach - Boumeredes.

Tous ceux qui ont participé à ce travail de près ou de loin, surtout Dr. Allaoua et Dr. Zaabar Aida.

Dedicaces

JE DEDIE CE TRAVAIL à :

Mes chers parent, pour tout votre amour, votre soutien et votre encouragement. Les mots ne seront jamais suffisants pour exprimer la force de mes sentiments et la reconnaissance que je vous porte. Je ne saurais vous remercier pour tout ce que vous avez fait pour moi, et ce que faite jusqu'à présent.

« Que dieu vous garde et vous accorde longue vie »

- Mes chers frères : Karim et Djamel et leur famille, Hakim, Farid, Amar, Hamza.*
- Ma sœur : Mariam.*
- Tous mes amies (es).*
- Mon binôme Khaled et sa famille.*
- Toute la promotion GC 2018.*

Lyés.

Dedicaces

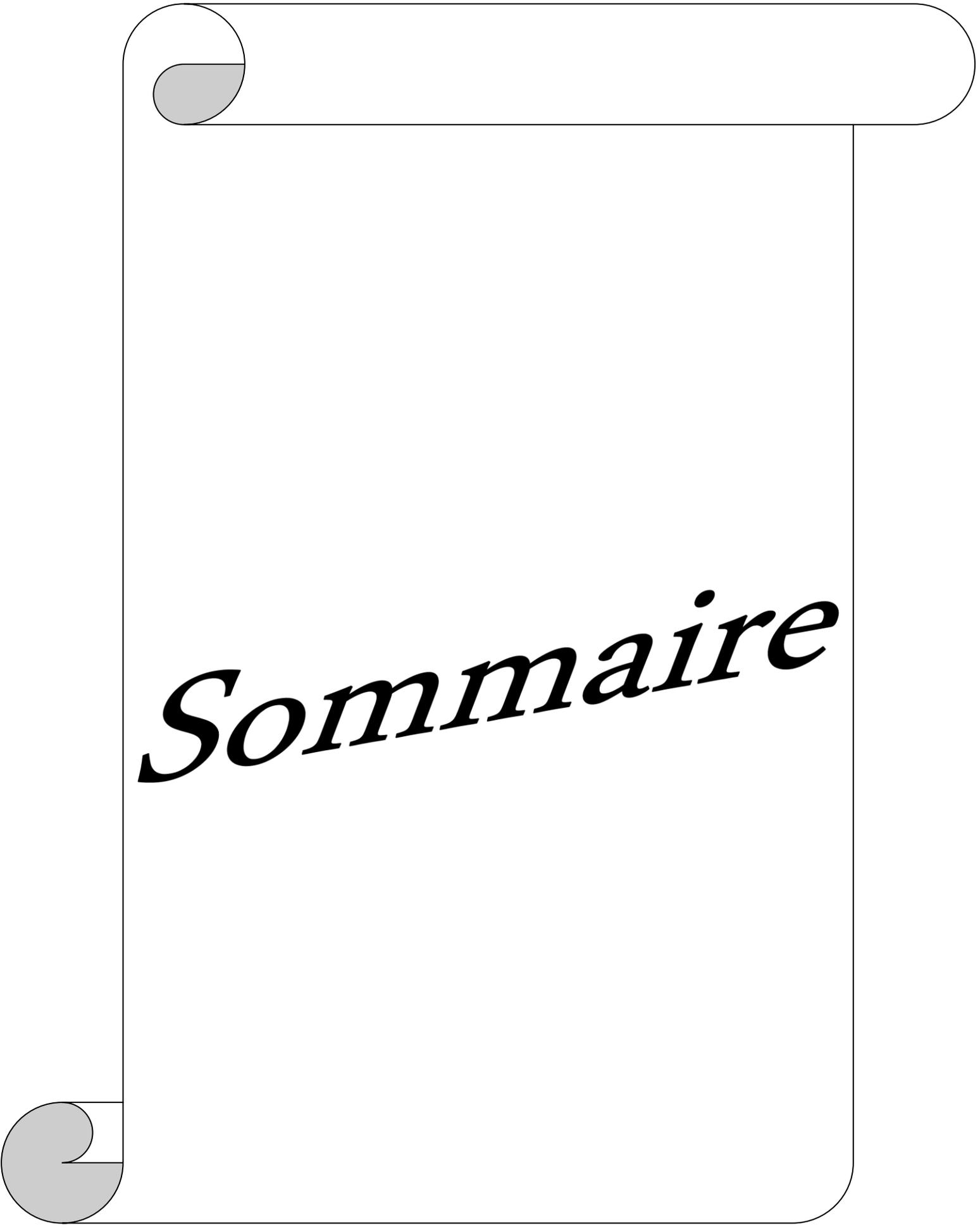
JE DEDIE CE TRAVAIL à :

Mes chers parent, pour tout votre amour, votre soutien et votre encouragement. Les mots ne seront jamais suffisants pour exprimer la force de mes sentiments et la reconnaissance que je vous porte. Je ne saurais vous remercier pour tout ce que vous avez fait pour moi, et ce que faite jusqu'présent.

« Que dieu vous garde et vous accorde longue vie »

- *Mes chers frères : Walid et Belaid*
- *Tous mes amies (es).*
- *Mon binôme Lyés et sa famille.*
- *Toute la promotion GC 2018.*

[Khaled.](#)



Sommaire

Liste des symboles

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale	01
Chapitre I : Etude bibliographique	03
I. 1. Extraction du pétrole brut.....	03
I. 1. 1. Extraction primaire du pétrole brute	03
I. 1. 2. Extraction secondaire du pétrole par injection d'eau	03
I. 1. 3. Inconvénients de l'extraction secondaire du pétrole par injection d'eau	04
I. 2. Généralités sur la corrosion	05
I. 2. 1. Définition de corrosion	05
I. 2. 2. Types de corrosion	05
I. 2. 2. 1. Corrosion chimique	05
I. 2. 2. 2. Corrosion électrochimique	05
I. 2. 2. 3. Corrosion biologique	06
I. 2. 3. Formes de corrosion	06
I. 2. 3. 1. Corrosion uniforme	06
I. 2. 3. 2. Corrosion par piqure	07
I. 2. 3. 3. Corrosion inter granulaire	07
I. 2. 3. 4. Corrosion caverneuse	08
I. 2. 3. 5. Corrosion sélective	08
I. 2. 3. 6. Corrosion-érosion	08
I. 2. 3. 7. Corrosion sous contraintes	09
I. 2. 3. 8. Corrosion galvanique	09
I. 2. 4. Facteurs influents sur la corrosion	09
I. 2. 4. 1. Effet de la température	09
I. 2. 4. 2. Effet de l'acidité	09

I. 2. 4. 3. Effet du régime hydrodynamique	10
I. 2. 4. 4. Effet de la salinité	10
I. 2. 5. Corrosion rencontrée dans le domaine pétrolier	10
I. 2. 5. 1. Corrosion carbonique (CO ₂)	10
I. 2. 5. 2. Corrosion sulfhydrique	11
I. 2. 5. 3. Corrosion par l'oxygène	12
I. 2. 5. 4. Corrosion bactérienne	12
I. 2. 6. Diagramme d'équilibre de POURBAIX pour le fer	12
I. 3 : Lutte contre la corrosion par l'utilisation des d'inhibiteurs de corrosion.....	14
I. 3. 1. Définition	14
I. 3. 2. Propriétés essentielles d'un inhibiteur de corrosion	14
I. 3. 3. L'efficacité d'un inhibiteur de corrosion	15
I. 3. 4. Mécanismes et principes d'action	15
I. 3. 5. Classification des inhibiteurs	16
I. 3. 5. 1. Selon la nature chimique	16
I. 3. 5. 2. Selon l'action interfaciale : inhibiteur d'adsorption	17
I. 3. 5. 3. Selon le caractère électrochimique	17
I. 3. 5. 3. 1. Les inhibiteurs de corrosion anodiques	17
I. 3. 5. 3. 1. a. Modification de la cinétique de dissolution anodique	18
I. 3. 5. 3. 2. Les inhibiteurs de corrosion cathodiques	18
I. 3. 5. 3. 3. Les inhibiteurs mixtes	19
I. 4. Produits de traitement utilisés en industrie pétrolière	19
I. 4. 1. Anti-dépôts	19
I. 4. 1. 1. Dépôts de paraffines	20
I. 4. 1. 2. Anti-dépôts de paraffines (méthode chimique)	21
I. 4. 1. 2. 3. Mode d'injection des produits	21
I. 4. 1. 3. Dépôts de sels minéraux	21

I. 4. 1. 3. 1. Les paramètres influençant les dépôts minéraux	22
I. 4. 1. 3. 1. a. La température	22
I. 4. 1. 3. 1. b. La pression	22
I. 4. 1. 3. 1. c. La salinité	22
I. 4. 1. 3. 2. Principaux cas de dépôts minéraux	22
I. 4. 1. 4. Les anti-dépôts des sels minéraux	23
I. 4. 1. 4. 1. Mode d'action	24
I. 4. 1. 4. 2. Mode d'utilisation des produits	24
I. 4. 2. Biocides	24
I. 4. 2. 1. Définition	25
I. 4. 2. 2. Problèmes causés par la présence de micro-organismes dans les carburants.....	25
I. 4. 2. 3. Mode de fonctionnement des biocides	25
I. 4. 2. 4. Les biocides les plus utilisés dans les champs pétroliers	25
I. 4. 2. 5. Application des biocides	26
I. 4. 3. Absorbants d'oxygène (oxygène scavenger)	26
I. 4. 3. 1. Définition	27
I. 4. 3. 2. Classe des absorbants d'oxygène	27
I. 4. 3. 3. Mode d'utilisation de l'absorbant d'oxygène	28
Chapitre II : Techniques d'analyse et matériaux utilisés.....	29
II. 1. Appareillages et matériaux.....	29
II. 1. 1. Appareillages électrochimiques.....	29
II. 2. Produits et procédures expérimentales.....	35
II. 2. 1. Produits utilisés.....	35
II. 2. 2. Procédure expérimentale.....	38
II. 3. Techniques électrochimiques	38
II. 3. 1. Suivi du potentiel en circuit ouvert	38
II. 3. 2. Technique de polarisation linéaire	39

II. 3. 2. 1. Principe.....	39
II. 1. 2. 2. Détermination de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion par la méthode de la résistance de polarisation	42
Chapitre III : Résultats et discussion	43
III. 1. Inhibiteur de corrosion seul et a différentes concentrations	43
III. 2. Inhibiteur de corrosion avec ajout d'autres produits de traitement.....	44
III. 2. 1 Suivi du potentiel libre	44
III. 2. 2 Technique de résistance de polarisation linéaire	48
III. 3. Etude de la vitesse de corrosion sur l'acier API 5LX52 en présence de l'inhibiteur et des autres produits testés	54
III. 4. Etude de l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion en présence des autres produits.....	56
Références bibliographiques.	
Annexe	

Abréviations et symboles

V_0 : Vitesse de corrosion en absence de l'inhibiteur de corrosion (mm/an).

V : Vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur de corrosion (mm/an).

τ : Taux d'inhibition (%).

γ : Le coefficient d'inhibition.

U_0 : Mesure de la corrosion en absence de l'inhibiteur (perte de masse).

U : Mesure de la corrosion en présence de l'inhibiteur (perte de masse).

cme : Concentration minimale efficace.

TFT : Tin Fouyé Tabankort.

R_p : résistance de polarisation.

E.D.T.A : L'acide éthylène-Diamine-tétra-Acétique.

V_{corr} : vitesse de corrosion exprimée en mm/an.

E_{corr} : potentiel de corrosion exprimé en mV/ECS.

I_{corr} : courant de corrosion exprimée en (A).

I_{corr} : densité de corant de corrosion en (A/cm^2).

I.C : inhibiteur de corrosion.

ox.sav : Oxygene scavanger (absorbeur d'oxygène).

ba et bc : Les coefficients de Tafel.

F : Faraday = $96485 C.mol^{-1}$

Eff : efficacité de l'inhibiteur de corrosion en (%).

THPS : tétrakis-hydroxyméthyl phosphonium.

Glut : glutaraldéhyde.

Liste des figures et tableaux

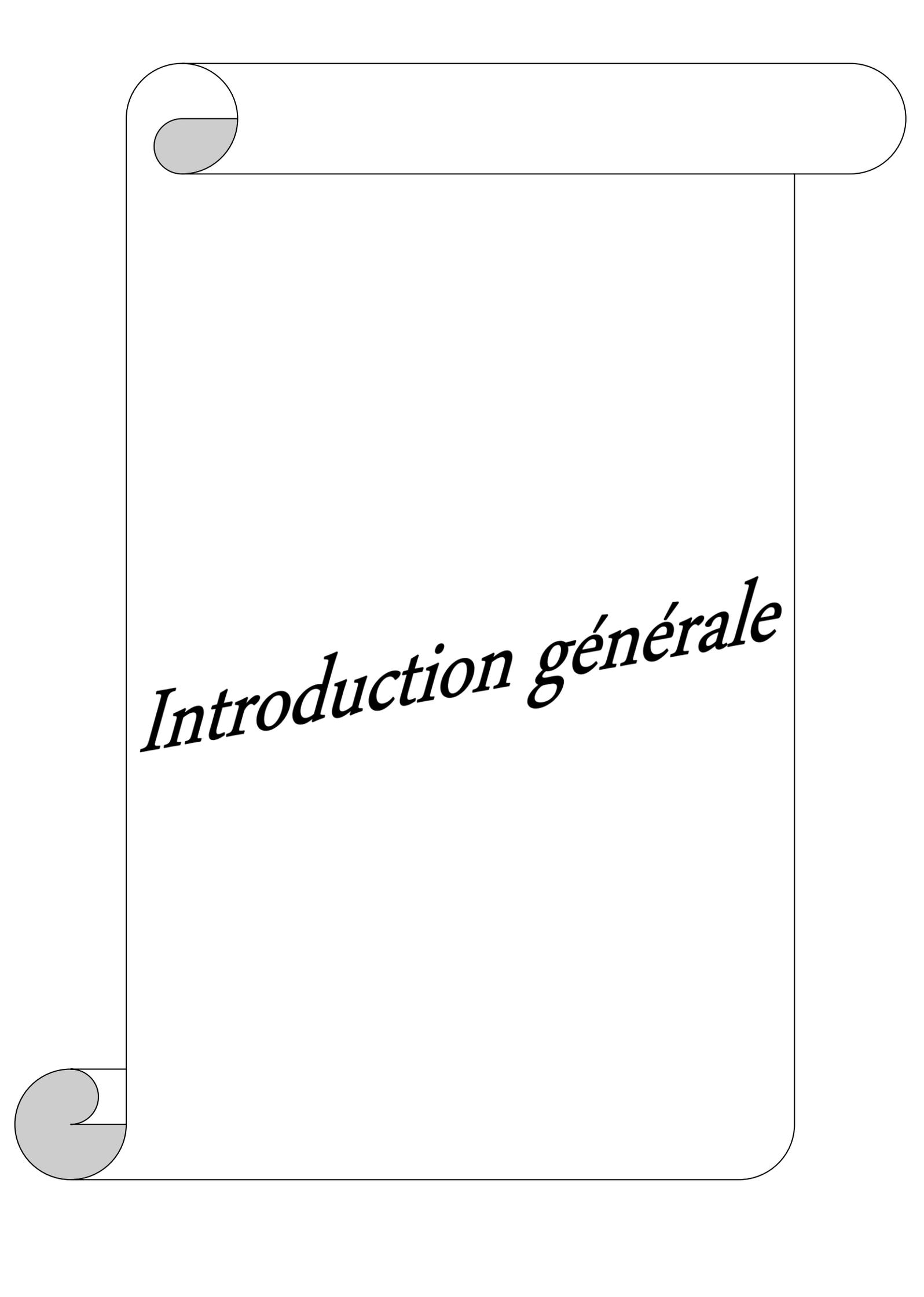
Figure I.1 : l'extraction secondaire par injection d'eau.....	04
Figure I.2 : Schéma de corrosion uniforme.	07
Figure I.3 : Schéma de corrosion par piqures.....	07
Figure I.4 : Schéma de corrosion inter granulaire	08
Figure I.5 : Schéma de corrosion caverneuse	08
Figure I.6 : Schéma de corrosion sous contrainte.....	09
Figure I.7 : Diagramme potentiel-pH du fer à 25 °C	12
Figure II.1 : Potentiostat / galvanostat	28
Figure II.2 : Chaîne électrochimique	29
Figure II.3 : Cellule de mesure électrochimique.....	30
Figure II.4 : Schéma d'une électrode de travail	31
Figure II.5 : Electrode de référence.....	32
Figure II.6 : Contre électrode	32
Figure II.7 : Polisseuse utilisé.....	33
Figure II.8 : Générateur d'azote.....	33
Figure II.9 : Les différentes formes de courbes de suivi de potentiel à circuit ouvert.....	38
Figure II.10 : Courbe de polarisation linéaire.....	39
Figure II.11 : Détermination du courant de corrosion par la méthode de Tafel.....	40
Figure III.1 : Suivi du Potentiel pour différentes concentrations en inhibiteur de corrosion et une injection de 10 ppm en oxygène scavenger.....	43
Figure III.2 : Suivi du Potentiel pour différentes concentrations en inhibiteur de corrosion et une injection de 20 ppm en oxygène scavenger.....	44
Figure III.3 : Suivi du Potentiel pour différentes concentrations en inhibiteur de corrosion et une injection de 100 ppm de Biocide.....	44
Figure III.4 : Suivi du Potentiel pour différentes concentrations en inhibiteur de corrosion et une injection de 200 ppm de Biocide.....	45
Figure III.5 : Suivi du Potentiel pour différentes concentrations en inhibiteur de corrosion et une injection de 100 ppm d'anti-dépôt.....	45

Liste des figures et tableaux

Figure III.6 : Suivi du Potentiel pour différentes concentrations en inhibiteur de corrosion et une injection de 200 ppm d'anti-dépôt.....	46
Figure III.7 : La résistance de polarisation à différentes concentrations en en inhibiteur de corrosion et une injection de 10 ppm en oxygène scavenger.....	48
Figure III.8 : La résistance de polarisation à différentes concentration en en inhibiteur de corrosion et une injection de 20 ppm en oxygène scavenger.....	48
Figure III.9 : La résistance de polarisation à différentes concentrations en inhibiteur de corrosion et une injection de 100 ppm en biocide.....	49
Figure III.10 : La résistance de polarisation à différentes concentrations en inhibiteur de corrosion et une injection de 200 ppm en biocide.....	49
Figure III.11 : La résistance de polarisation à différentes concentrations en inhibiteur de corrosion et une injection de 100 ppm en anti-dépôt.....	50
Figure III.12 : La résistance de polarisation à différentes concentrations en inhibiteur de corrosion et une injection de 200 ppm en anti-dépôt.....	50
Figure III.13 : Evolution de la vitesse de corrosion en présence de 100 ppm des produits testés.....	54
Figure III.14 : Evolution de la vitesse de corrosion en présence de 200 ppm des produits testés.....	55
Figure III.15 : Evolution de l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion en présence de 100 ppm des produits testés.....	56
Figure III.16 : Evolution de l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion en présence de 200 ppm des produits testés.....	57

II : Liste des tableaux

Tableau II.1 : Composition chimique de l'eau réelle du champ TFT.....	34
Tableau II.2 : Les propriétés physiques et chimiques de l'inhibiteur de corrosion.....	35
Tableau II.3 : Composition chimiques en % de l'acier au carbone de nuance API 5LX52...36	36
Tableau II.4 : Représente les propriétés physiques et chimiques des produits de traitement...36	36
Tableau III.1 : Test inhibiteur de corrosion a différents concentration.....	42
Tableau III.2 : Paramètres électrochimiques relevés des courbes de polarisation linéaire de l'acier API 5LX52 immergé dans les milieux aqueux en présence des autres produits de traitement à différentes concentration	51



Introduction générale

Introduction

L'industrie pétrolière a pour objectif de bien exploiter les hydrocarbures au meilleur profit dans des conditions optimales de sécurité et de fiabilité des équipements. Le choix des matériaux et l'entretien des équipements des installations pétrolières sont primordiales pour une bonne exploitation des hydrocarbures.

Les équipements métalliques sont soumis à diverses formes de dégradation dans chacune des branches de l'industrie pétrolière : amont (exploitation et production), aval (raffinage et distribution). Parmi ces dégradations, certaines sont liées au phénomène de dissolution du métal : il s'agit de phénomène de corrosion. Les environnements agressifs rencontrés sont constitués d'espèces acides et comprennent le dioxyde de carbone (CO_2), l'hydrogène sulfuré (H_2S) et des acides organiques (exemple acide naphthénique) [1].

La corrosion résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et les alliages. Les conséquences sont importantes ; en particulier dans l'industrie : arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risque de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques [1].

En matière de protection, les inhibiteurs constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion, ils sont considérés comme efficaces pour la protection de l'acier contre la corrosion en milieu acide comme les composés à base d'imidazoline ou d'amine quaternaire.

Les inhibiteurs de corrosion peuvent interférer avec la réaction anodique ou cathodique et forment une barrière protectrice sur la surface du métal contre les agents corrosifs. Dans l'industrie pétrolière, les inhibiteurs organiques à base d'amine sont les plus employés en raison de leurs efficacités et disponibilité [2].

L'objectif de notre travail consiste à étudier l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion en présence d'autres produits de traitement (Absorbeur d'oxygène, qui absorbe l'oxygène dissout, biocide, qui tue les micro-organismes, et anti-dépôt, qui élimine les dépôts) sur l'acier au carbone API 5LX52 dans une eau d'injection du champ TFT (Tin Fouyé Tabankort).

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique, l'extraction du pétrole brut, les généralités sur la corrosion, lutte contre la corrosion par l'utilisation des inhibiteurs de

corrosions et les produits de traitement utilisés dans l'industrie pétrolière (oxygene scavanger, biocide, anti-dépôt).

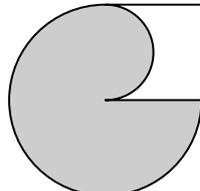
Le second chapitre décrit les techniques d'études et les matériaux utilisés pour la réalisation de cette étude.

Le dernier chapitre expose l'ensemble des résultats obtenus suivis d'interprétations des résultats.

Et enfin on termine par une conclusion générale de l'ensemble de ce travail.



Chapitre I



Chapitre I : Etude bibliographique

Ce premier chapitre est une étude bibliographique, qui est consacré à la récupération du pétrole brut, des notions de base sur la corrosion, la lutte contre la corrosion par l'utilisation des inhibiteurs de corrosion, et les produits de traitement utilisés dans l'industrie pétrolière.

I. 1. L'extraction du pétrole brut

L'extraction de pétrole est le processus par lequel le pétrole utilisable est extrait et retiré du sous-sol (gisement pétrolier) et on distingue deux techniques d'extraction :

I. 1. 1. Extraction primaire du pétrole brute

Un gisement de pétrole est constitué d'une accumulation géologique d'hydrocarbures sous forme liquide ou sous forme gazeuse. Même à l'état liquide dans les conditions de gisement, le pétrole contient une certaine quantité de gaz dessous qui va être libérée quand la pression est abaissée, soit en raison de la production, soit du fait de la remontée du fluide en surface. Dans certains cas, la zone imprégnée de pétrole se trouve entre deux zones, une zone supérieure contenant du gaz et une autre, inférieure contenant de l'eau. L'ensemble se trouve à une pression de l'ordre de 200 à 400 bars [3].

A mesure que le pétrole et le gaz sont produits, la pression baisse à l'intérieur du réservoir. Afin de stabiliser cette pression et d'augmenter la quantité de pétrole récupérée, on va injecter de l'eau dans le gisement. Ce sont des opérations que les techniques appellent l'extraction secondaire.

I. 1. 2. Extraction secondaire du pétrole par injection d'eau

L'extraction secondaire par injection d'eau (water flood) est le procédé le plus employé. Il consiste à injecter de l'eau sous pression via des puits injecteurs à la base du gisement, ou bien en périphérie afin d'opérer une sorte de balayage qui poussera les hydrocarbures vers les puits de production tout en maintenant la pression dans le réservoir. L'avantage de cette technique est d'augmenter la récupération, mais aussi d'accélérer la production [4].

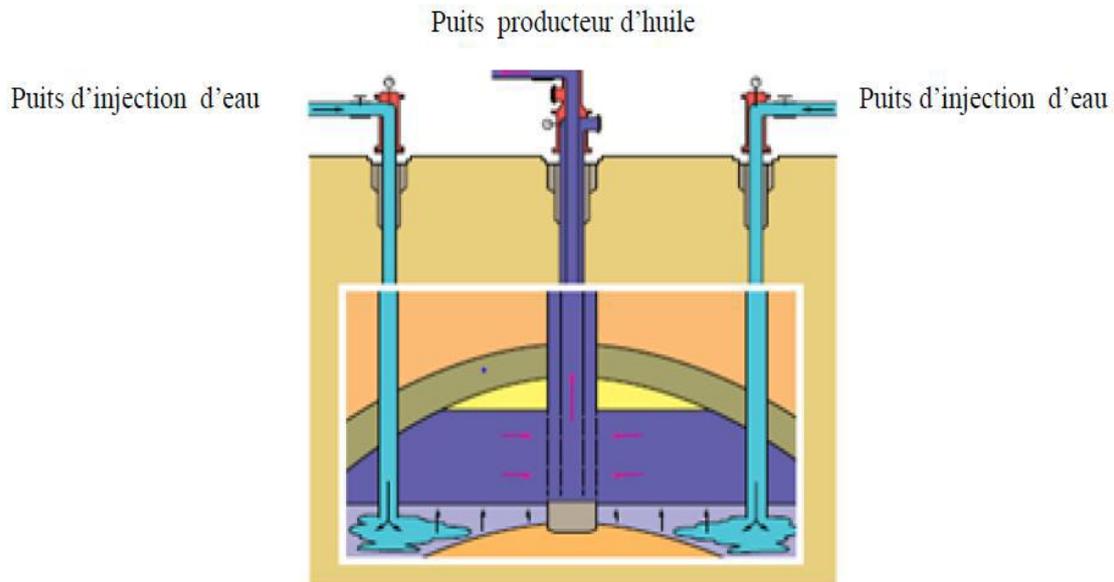


Figure I.1 : L'exploitation secondaire par injection d'eau [5].

I. 1. 3. Les inconvénients de l'extraction secondaire du pétrole par injection d'eau

Cette technique est affectée par le risque de l'incompatibilité entre les eaux de formation et celle d'injection qui mènent à la formation des dépôts minéraux (CaSO_4 , CaCO_3 , BaSO_4 , SrSO_4 ...), ceci engendre des problèmes de colmatage du réservoir et des bouchons des puits injecteurs, comme on trouve aussi des problèmes de corrosion électrochimique et bactérienne des canalisations et des équipements de surface. Ces problèmes conduisent à des grands investissements de récupération des installations et à la diminution de la production, l'objectif principal est de mettre en place un traitement chimique de l'eau d'injection et d'éviter tous ces problèmes à savoir la corrosion électrochimique, la corrosion bactérienne et la formation des dépôts insolubles [6].

I. 2. Généralités sur la corrosion

I. 2. 1. Définition de corrosion

Le terme « corrosion » vient de mot latin (corroder) qui signifie « ronger », on peut définir la corrosion comme étant la dégradation du métal par action du milieu environnant ; ce phénomène est, en réalité très complexe, car il est lié au milieu d'attaque par la nature du métal, aux conditions d'utilisations et aux temps pour autres raisons [7]. Pour qu'il y ait corrosion, il faut que deux zones de la structure métallique soient en contact électrique et qu'elles aient un rôle différent, l'une anodique et l'autre cathodique. On notera que ces zones pourront parfois se superposer [8].

I. 2. 2. Types de corrosion

La corrosion d'un métal ou d'un alliage peut se développer suivant différents processus qui caractérisent chacun un type de corrosion.

I. 2. 2. 1. Corrosion chimique

Cette corrosion est due à une réaction hétérogène entre le métal et une phase gazeuse ou liquide. Si le réactif est gazeux, la corrosion est appelée « corrosion sèche ou oxydation » ; par contre si le réactif est liquide, la corrosion a lieu avec formation d'un produit de corrosion à la surface du métal.

Dans ce type de corrosion il n'y a pas de passage de courant électrique. On rencontre rarement ce type de corrosion. Elle représente 3% du total des cas de corrosion.

I. 2. 2. 2. Corrosion électrochimique

I. 2. 2. 2. a. définition

Lorsqu'ils sont placés au contact des solutions aqueuses, conductrices d'ions (électrolytes, eau condensée), les métaux réactifs conducteurs d'électrons se corrodent. La corrosion correspond au passage des atomes métalliques sous forme d'ions en solution (dissolution métallique) ; le cation dissous peut alors se présenter sous différentes formes : hydratée, hydrolysée, ...

I. 2. 2. 2. b. mécanismes réactionnels

Ce passage en solution peut être expliqué par les mécanismes suivants :

- **Réaction anodique (oxydation du métal)**



- **Réaction cathodique**

Cette réaction (I.1) est nécessairement couplée à une réaction cathodique (de réduction)

- En milieu acide : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$ (I.2)

- En milieu basique ou neutre : $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{OH}^-$ (I.3)

[9]

I. 2. 2. 3. Corrosion biologique

La bio corrosion des métaux correspond à l'ensemble des modifications des propriétés physicochimique et mécaniques d'un matériau sous l'action des microorganismes (bactéries, champignons, algues).

La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle essentiellement de l'ordre biologique, elle est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs (biocide) [10].

I. 2. 3. Formes de corrosion

On donne ici une classification des principales manifestations visibles de la corrosion dont certaines sont plus au moins reliées entre elle [7].

I. 2. 3. 1. Corrosion uniforme (généralisée).

C'est la forme la plus classique de corrosion, elle se caractérise par l'existence de plusieurs processus électrochimique élémentaires qui se produisent uniformément sur toute la surface considérée. Elle se traduit en diminution d'épaisseur par unité de temps ou en perte de masse par unité de surface [11].

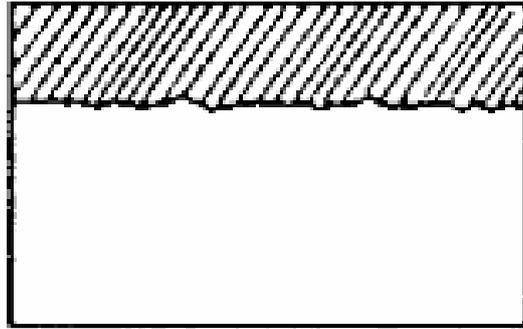


Figure I.2 : schéma de corrosion uniforme

I. 2. 3. 2. Corrosion par pique (localisé).

Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse. L'attaque se limite à des trous de très petits diamètres, très localisés et pouvant progresser rapidement en profondeur alors que le reste de la surface est indemne [11].

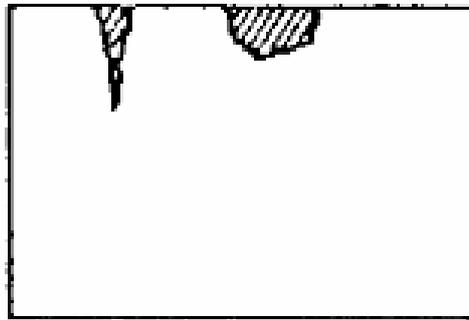


Figure I.3 : Schéma de corrosion par piques

I. 2. 3. 3. Corrosion inter granulaire

Dans cette forme de corrosion, l'attaque corrosive se propage dans la masse du métal en suivant les lignes de contact des phases microstructurales, cette forme de corrosion conduit à une perte de résistance mécanique du métal [11].

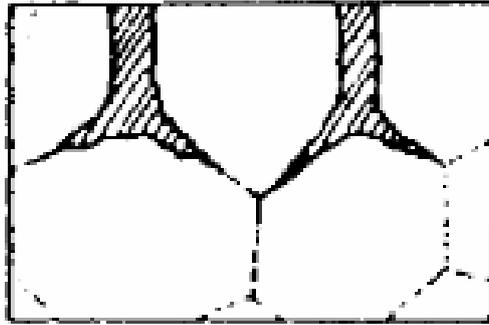


Figure I.4 : Schéma corrosion inter granulaire

I. 2. 3. 4. Corrosion caverneuse

Cette forme de corrosion est généralement associée à la présence de petits volumes de solution stagnante dans des dépôts, des joints ou des crevasses [11].

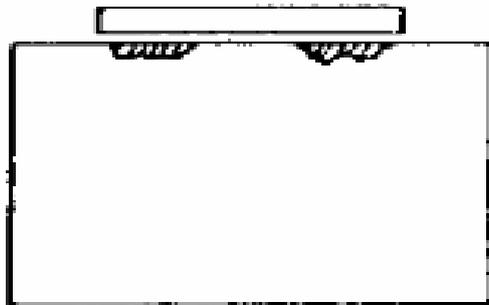


Figure I.5 : Schéma de corrosion caverneuse

I. 2. 3. 5. Corrosion sélective

Cette forme de corrosion se traduit par la dissolution sélective d'un des éléments de l'alliage.

I. 2. 3. 6. Corrosion-érosion

Elle résulte du mouvement d'un fluide corrosif et d'une surface métallique. L'aspect mécanique du mouvement est important les phénomènes de frottement et d'usure peuvent intervenir [7].

I. 2. 3. 7. Corrosion sous contraintes

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action combinée d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique [7].

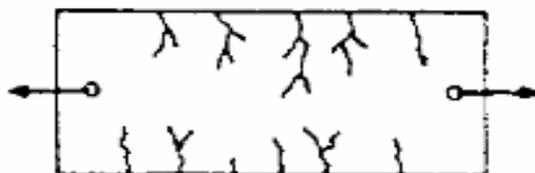


Figure I.6 : Schéma de corrosion sous contrainte

I. 2. 3. 8. Corrosion galvanique

Elle est aussi appelée corrosion bimétallique, elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux. La dégradation du métal le moins résistant devient intensive car il se comportera comme une anode [11].

I. 2. 4. Les facteurs influents sur la corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux.

I. 2. 4. 1. Effet de la température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [12].

I. 2. 4. 2. Effet de l'acidité

La susceptibilité du matériau à la corrosion en fonction du pH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui

modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution de pH du milieu [13].

I. 2. 4. 3. Effet du régime hydrodynamique

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte est de nature à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réaction en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire. [14].

I. 2. 4. 4. Effet de la salinité

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées, leurs présences en solution s'accompagnent d'effets complémentaires, d'une part, leurs concentrations locales induites une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux [15].

I. 2. 5. Corrosion rencontrée dans le domaine pétrolier

Les problèmes les plus importants posés par la corrosion dans les puits et conduites en acier au carbone sont causés par des substances chimiques (CO_2 , O_2 , H_2S ...) conduisant à une acidification de l'eau contenue dans les bruts.

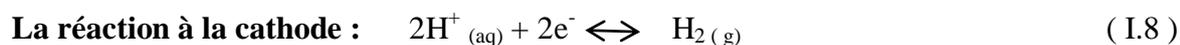
Cette corrosion apparait quand l'eau contenue dans le brut en contact avec la paroi métallique pendant un temps suffisant pour pouvoir amorcer une corrosion et ce quel que soit la teneur en eau de l'effluent.

I. 2. 5. 1. Corrosion carbonique (CO_2)

La présence de gaz carbonique dans un milieu contenant de l'eau constitue une réserve d'agent corrosif. Le gaz carbonique s'hydrate partiellement en acide carbonique suivant la réaction suivante :



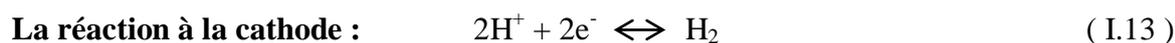
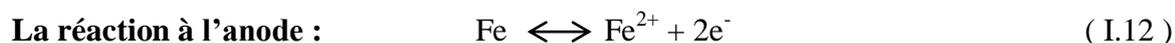
Et l'acide carbonique se dissocie en libérant les ions H^+



Il en résulte une diminution de pH de l'eau au contact du métal. A titre d'exemple, le pH d'une eau pure saturée de gaz carbonique sous pression atmosphérique et à température ambiante est de 3,9.

I. 2. 5. 2. Corrosion sulfhydrique

L'hydrogène sulfuré est également un gaz acide. Il se dissocie partiellement en présence d'eau suivant les réactions :



Les constantes de dissociation sont faibles, mais ces réactions sont rapides. Si des ions H^+ sont consommés par une réaction de corrosion, ils sont immédiatement remplacés par déplacement vers la droite de l'équilibre. Dans ces conditions, l'hydrogène sulfuré constitue une importante réserve d'espèce corrosive. Cet effet aggravé par l'action catalytique des sulfures sur la corrosion et la fragilisation des métaux ferreux [16].

I. 2. 5. 3. Corrosion par l'oxygène

La présence d'oxygène augmente généralement la corrosivité d'une eau. La réaction de réduction de l'oxygène dissous :



Se superpose à la réaction de réduction des ions H^+ (ou à toute autre réaction cathodique). Comme elle est généralement limitée par un phénomène de diffusion, elle aggrave les risques de corrosion localisée par aération différentielle.

I. 2. 5. 4. Corrosion bactérienne

Les bactéries peuvent être responsables de corrosion par l'intermédiaire :

- Des substances qu'elles consomment (formation de piles d'aération différentielle dans le cas de consommation d'oxygène, ou dépolarisation cathodique dans le cas de consommation d'hydrogène).
- Des substances qu'elles rejettent (acides ou composés complexant, hydrogène sulfuré).
- Ou de leur simple présence (formation de dépôts créant des hétérogénéités) [16].

I. 2. 6. Diagramme d'équilibre de POURBAIX pour le fer

POURBAIX a défini, sous forme de diagrammes potentiel-pH, les régions où le fer est soluble sous forme d'ions Fe^{2+} et Fe^{3+} et les régions où le métal est stable sous forme de phase solide tel que le métal pur ou protégé par ses oxydes. Ces diagrammes représentent, en fonction du pH, le potentiel réversible des réactions d'électrode calculé par l'équation de Nernst.

Ainsi, ils permettent de distinguer les domaines où il y a :

- **Immunité du métal** : dans ce domaine le métal est thermodynamiquement inattaquable en absence de courant extérieur, en pratique, cet état n'est observé que pour les métaux nobles.
- **Corrosion du métal** : le métal est soumis thermodynamiquement à une corrosion sous l'influence d'hétérogénéité.

- **Passivation du métal** : le métal thermodynamiquement attaquant peut être protégé par la formation d'un composé insoluble à savoir la formation d'une couche d'oxyde résistant.
- Stabilité thermodynamique de l'eau à la pression atmosphérique.

La figure I.2 montre un exemple de diagramme potentiel ferrique hydraté et la magnétite sont les seuls oxydes pris en compte et la concentration en ions ferreux et ferriques dissous est de 10

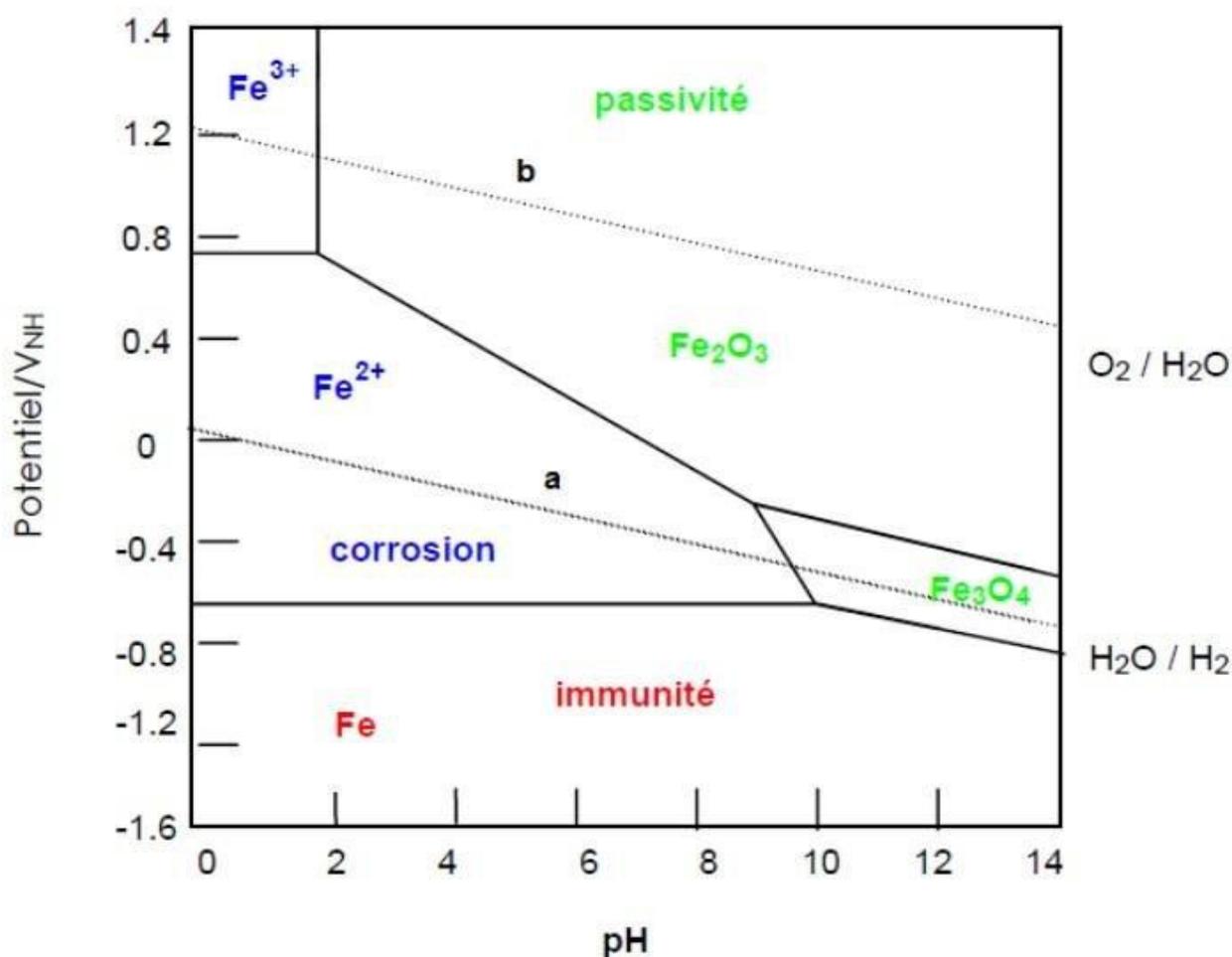


Figure I.7 : Diagramme potentiel-pH du fer à 25 °C.

D'après ce diagramme, où le rôle de l'oxygène dissous dans l'eau n'est pas pris en compte, le fer peut réagir avec les protons en milieu acide et neutre, accompagné d'un dégagement d'hydrogène, alors qu'en milieu alcalin, il résiste à la corrosion car les oxydes formés par réaction avec les ions hydroxyde sont pratiquement insolubles [17].

I. 3. Lutte contre la corrosion par l'utilisation des d'inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux et des alliages. L'originalité provient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même (revêtement, choix du matériau intrinsèquement résistant à la corrosion) mais par l'intermédiaire du milieu corrosif.

Il ne s'agit pas cependant de modifier la nature de ce milieu, mais d'ajouter la formulation inhibitrice en faible quantité au milieu corrosif [7].

I. 3. 1. Définition

On appelle inhibiteur de corrosion toute substance qui est injectée en très petite quantité dans le réactif corrosif, permet de diminuer ou d'annuler son agressivité vis-à-vis du métal. Elle ne modifie pas la nature ni la concentration du milieu. Les inhibiteurs de corrosion agissent en créant une barrière entre le métal et le réactif, ils viennent se fixer à la surface du métal sous une forme qui dépend de leur nature [7].

I. 3. 2. Propriétés essentielles d'un inhibiteur de corrosion

En dehors de tout mécanisme d'action, un inhibiteur de corrosion doit vérifier une certaine propriété fondamentale :

- ✓ Abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier.
- ✓ Etre stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants, tels certains biocides.
- ✓ Ne pas modifier la stabilité des espèces contenues dans le milieu, comme en provoquant l'apparition d'émulsion et de mousses.
- ✓ Etre stable à la température d'utilisation.
- ✓ Etre efficace à faible concentration.
- ✓ Etre compatible avec les normes de non-toxicité.
- ✓ Etre peu onéreux [18].

I. 3. 3. L'efficacité d'un inhibiteur de corrosion

Les expressions les plus couramment utilisées pour exprimer l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion sont les suivantes.

• **Le taux d'inhibition**
$$\tau = \frac{U_0 - U}{U_0} * 100 \text{ [%]}$$

Où - U_0 : la mesure de corrosion (perte de masse, intensité de corrosion) en absence d'inhibiteur,

- U : la mesure de corrosion en présence d'inhibiteur.

• **Le coefficient d'inhibition**
$$\gamma = \frac{U}{U_0}$$

Le coefficient d'inhibition γ qui différencie mieux des inhibiteurs entre eux lorsque le taux d'inhibition devient très élevé [19].

I. 3. 4. Mécanismes et principes d'action

Les inhibiteurs de corrosion n'ont pas un mode d'action propre, unique, mais ils sont liés au système de corrosion. Un inhibiteur peut agir comme une barrière entre le métal et le milieu corrosif et celle-ci peut être préexistante : couche d'oxyde ou d'hydroxyde déjà formée, et dans ce cas les mécanismes font intervenir le plus souvent des processus d'adsorption et de blocage de surface. Le mode d'action peut aussi être de nature cinétique, (réactions partielles). L'inhibiteur peut alors ralentir la vitesse de la réaction cathodique ou de la réaction anodique ou agir simultanément sur les deux, L'inhibition peut aussi résulter de la formation d'un composé insoluble qui colmate les zones sensibles et la vitesse de corrosion diminue alors avec le temps [7].

I. 3. 5. Classification des inhibiteurs

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs, à partir de :

- La nature chimique des produits (inhibiteurs organique ou minéraux)
- Leur mécanisme d'action interracciale (inhibiteur agissant par adsorption à la surface du métal ou par formation d'un film protecteur)
- Leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteur cathodiques, anodique ou mixtes) [14].

I. 3. 5. 1. Selon la nature chimique

I. 3. 5. 1. a. Inhibiteurs organiques

C'est l'utilisation qui est préférée actuellement, en raison d'une faible écotoxicité que celle des inhibiteurs inorganiques ce sont principalement des sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils renferment au moins un atome servant de centre actif susceptible d'échanger des électrons pour se fixer sur le métal, tel l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre [19].

Les inhibiteurs organiques agissent par :

- Adsorption à la surface (cas des composés amines et soufrés)
- Neutralisation ou alcalinisation du milieu corrosif
- Formation d'un film protecteur à la surface du métal
- Hydrophobisation de la surface du métal [8].

Les groupes fonctionnels usuels, permettant leurs fixations sur le métal, sont : [20].

- Le radical aminé — NH_2
- Le radical mercaptan — SH
- Le radical hydroxyle — OH

I. 3. 5. 1. b. Inhibiteurs minéraux

Ce sont généralement des substances oxydantes souvent appelées agents de passivation (chromates, nitrates, phosphates, Etc.) qui passivent le métal et relèvent fortement le potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles, tout en réduisant la vitesse de corrosion. On peut classer en trois catégories :

- Anions oxydants : chromates et nitrates.
- Anions non oxydants oxygénés : (phosphates, molybdates, silicates...etc.)
Produisant la passivation, ceci est complété par un film de phosphate.
- Cation de valences élevées : Cu^{+2} , Fe^{+2} , Ca^{+2} [19].

I. 3. 5. 2. Selon l'action interfaciale : inhibiteur d'adsorption

Dans les mécanismes d'adsorption, l'inhibiteur forme sur le métal une couche mono ou multimoléculaire qui joue le rôle de matelas isolant vis-à-vis des espaces agressives de la solution. Il existe deux types d'adsorption physique et chimique.

- **Adsorption physique** : met en jeu des forces électrostatiques, qui est fonction de la différence des charges portées par l'inhibiteur d'une part et par la surface métallique d'autre part.
- **Adsorption chimique** : ce mécanisme conduit à une efficacité de l'inhibiteur plus importante. Il implique la mise en commun d'électrons entre la molécule inhibitrice et la surface métallique [14].

I. 3. 5. 3. Selon le caractère électrochimique

I. 3. 5. 3. 1. Les inhibiteurs de corrosion anodiques

Les inhibiteurs anodiques sont très nombreux. Ce sont des substances inorganiques comme les silicates, chromates, ... Leurs modes d'action consistent à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur sur l'anode. Même si les inhibiteurs anodiques sont très efficaces et souvent utilisés, ils ont généralement une propriété indésirable : si la teneur en inhibiteur

baisse de manière progressive, la surface métallique n'est plus entièrement couverte, et elle fonctionne comme une anode, obtenant ainsi une combinaison dangereuse, une petite anode et une grande cathode, conduisant à la corrosion par piqûres. Dans ce cas, l'inhibiteur fait plus de mal que de bien. C'est pour ça que les inhibiteurs anodiques sont souvent désignés comme dangereux. L'ion benzoate semble être une exception, parce qu'une très faible concentration d'inhibiteur entraîne seulement la corrosion généralisée.

Exemples :

- Chromates
- Nitrites
- Phosphates
- Benzoates.

I. 3. 5. 3. 1. a. Modification de la cinétique de dissolution anodique

Par absorption de l'inhibiteur, il n'y a pas un simple blocage des sites préférentiels de dissolution du métal, il y a aussi une intervention de l'inhibiteur au niveau des intermédiaires réactionnels accompagnants les différentes étapes de la dissolution d'un métal [7].

I. 3. 5. 3. 2. Les inhibiteurs de corrosion cathodiques

L'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. Ce sont généralement des cations qui peuvent migrer vers la surface cathodique, où ils se précipitent sous formes de sels basiques ou d'hydroxydes, formant des films adhérents et compacts. Les inhibiteurs cathodiques incluent des combinaisons de zinc, de nickel, de magnésium, des phosphates alcalins, des combinaisons d'arsenic....

Exemples :

- Ions zinc
- Polyphosphates
- Phosphates.

D'après leur mode d'action on observe qu'ils sont utiles dans les environnements très acides. On peut distinguer trois catégories d'inhibiteurs :

- les poisons cathodiques (ils rendent plus difficile la réduction des ions H^+),
- les précipités cathodiques (le pH du milieu doit être ajusté afin de ne pas précipiter les sels sous la forme d'une suspension non protectrice)
- les désoxygénant ou les fixateurs d'oxygène sulfites (Na_2SO_3) ou l'hydrazine (N_2H_4) ne sont pas, à proprement parler des inhibiteurs, mais ce comportent comme des inhibiteurs.

I. 3. 5. 3. 3. Les inhibiteurs mixtes

Seuls quelques-uns des inhibiteurs mentionnés ci-dessus peuvent devenir pleinement effectifs en liaison avec l'oxygène dissous ou avec les sels de calcium. L'ajout simultané de deux inhibiteurs peut donner comme résultat la croissance d'effet inhibiteur et il peut aussi éliminer aux faibles concentrations le risque à la corrosion par piqûres [7].

Exemples :

- Chromates – zinc
- Phosphates – zinc
- Phosphonates – zinc
- Phosphates – polyphosphates
- Phosphates – phosphonates

I. 4. Les produits de traitement utilisés en industrie pétrolière

I. 4. 1. Les anti-dépôts

Parmi les substances dissoutes dans les effluents aqueux et hydrocarbonés, certaines sont susceptibles de s'insolubiliser sous l'effet de facteurs physicochimique (Pression, température, mélange, dilution, dégazage).

En général, la cristallisation se produit sur les parois des installations qui jouent le rôle de germes et provoque des dépôts adhérents. C'est ainsi que se forme les dépôts de paraffines et de sels minéraux. Leur croissance peut aller jusqu'à l'obstruction complète des canalisations.

Certaines zones comme les vannes, les pompes, les duses,... sont plus exposés. Le débouchage des installations nécessite des procédés très coûteux. De plus, comme ces interventions peuvent durer plusieurs jours, les pertes de production qu'elles provoquent représentent des sommes considérables [21].

I. 4. 1. 1. Dépôts de paraffines

Les pétroles bruts peuvent contenir 2 à 15 % de paraffines, celles-ci peuvent se solidifier dès 60°C. Elles sont constituées par des hydrocarbures contenant 10 à 40 atomes de carbone liés soit en chaînes droites (paraffines normales), soit en chaînes ramifiées (isoparaffines), soit enfin en chaînes terminées par un cycle (cyclo-paraffines).

Selon la structure des paraffines, elles cristallisent dans plusieurs systèmes.

Dès l'apparition des conditions d'insolubilisation, des microparticules formées adhèrent de préférence aux cristaux déjà existant et font ainsi croître le dépôt.

La formation des dépôts de paraffines dans les puits et les collectes est favorisée par :

- La baisse de pression qui provoque un refroidissement par effet de détente, en même temps qu'un départ des fractions légères qui sont les meilleurs solvants des paraffines.
- Le contact avec les parois froides.
- La rugosité des parois.
- Le régime laminaire d'écoulement.
- La présence de dépôts minéraux.

Les méthodes de lutte contre ces dépôts sont assez nombreuses :

Mécaniques : envoi de racleurs à palettes.

Thermique : circulation de liquide chaud (brut ou gasoil).

Chimiques : solvants de paraffines, dispersants de paraffines [21].

I. 4. 1. 2. Les anti-dépôts de paraffines (méthode chimique)

I. 4. 1. 2. 1. Les solvants de paraffines

Cette méthode est curative. Ces produits s'utilisent sur des dépôts déjà formés, il est nécessaire de laisser le produit en contact avec le dépôt une à quelques heures afin qu'il dissolve les paraffines.

Ce traitement peut être utilisé avant un traitement mécanique, « ramollissement » du dépôt par effet solvant rendent le passage du racleur plus efficace.

I. 4. 1. 2. 2. Les dispersants de paraffines

Contrairement aux précédents, ces produits ont une action préventive. Ils n'empêchent pas l'insolubilisation des paraffines de se produire, mais réduisent ou éliminent la croissance des germes cristallins. Ce sont des macromolécules de structure voisine de celle des paraffines mais qui comportent des groupes polaires en bout de chaîne.

Leur identité de structure les fait participer à la cristallisation. Ils peuvent même l'initier en jouant le rôle de germes, mais les groupes polaires se situent en bout de chaînes créent des forces d'impulsion qui empêchent les microcristaux de paraffines de croître. Ainsi les paraffines insolubilisées restent dispersées dans le brut sous forme colloïdale.

I. 4. 1. 2. 3. Mode d'injection des produits

Le composé sélectionné est injecté en amont du point de formation des dépôts à raison de quelques ppm ou dizaines de ppm en continu [21].

I. 4. 1. 3. Dépôts de sels minéraux

Dans l'industrie pétrolière les dépôts de sels minéraux présentent différents caractères de gravité. Certains sont éliminables à l'eau (chlorure de sodium) d'autres à l'acide (carbonate de calcium) d'autres enfin sont pratiquement impossibles à solubiliser (sulfate de baryum ou de strontium).

I. 4. 1. 3. 1. Les paramètres influençant les dépôts minéraux

I. 4. 1. 3. 1. a. La température

Elle a une action très importante sur la solubilité de ces dépôts. En générale, une élévation de la température augmente la solubilité mais il existe des exceptions : CaCO_3 , $\text{MgCa}(\text{CO}_3)$ et SrSO_4 sont moins soluble à chaud.

I. 4. 1. 3. 1. b. La pression

En règle générale, la pression a peu d'influence sur la solubilité des sels. Cependant, les variations de pression provoquent des variations de concentration en gaz dissous, et dans certains cas, des déplacements d'équilibre susceptible de modifier les conditions de précipitation (des dépôts de carbone de calcium peuvent apparaître de cette façon comme nous le verrons plus loin).

I. 4. 1. 3. 1. c. La salinité

L'activité des différents ions peut être assimilée à leurs concentrations. Pour les eaux chargées en sels, ces ions sont assez rapprochés pour exercer entre eux des interactions électrostatiques non négligeables. L'effet est d'autant plus prononcé que le nombre et les charges des ions sont importantes. Il résulte de ceci que la solubilité d'un sel est augmentée par addition d'un autre sel pour peu que les deux sels en présence ne comportent pas d'ion commun. Par exemple, le sulfate de calcium est plus soluble dans l'eau salée que dans l'eau douce [20].

I. 4. 1. 3. 2. Principaux cas de dépôts minéraux

- **Chlorure de sodium (NaCl) :**

Certaines eaux de formation peuvent contenir 350 g/l de chlorure de sodium et être ainsi si proches de la saturation qu'une très faible variation de température ou une faible évaporation d'eau due à la chute de pression, provoque une précipitation importante de NaCl.

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.

- **Carbonate de calcium (CaCO₃) :**

La précipitation de ce sel est conditionnée par l'équilibre entre les carbonates et les bicarbonates selon l'équation :



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

L'acidification est le moyen le plus pratiqué contre ces dépôts, mais il faut se prémunir contre les problèmes de corrosion qu'elle peut entraîner. C'est ainsi que lorsque ces derniers risquent d'être importants, on aura recours à l'utilisation de produits anti dépôts [21].

- **Sulfates alcalino-terreux (CaSO₄, SrSO₄, BaSO₄) :**

C'est un sel relativement soluble (environ 2g/litre) mais il suffit qu'il se trouve à une concentration voisine de sa limite de solubilité pour provoquer des dépôts durs et incrustants. Une cause principale de la formation de CaSO₄ est la baisse de pression des effluents au cours de la remontée en surface qui, en provoquant une évaporation partielle de l'eau, conduit à la sursaturation du sulfate de calcium donc à une précipitation rapide par la suite. 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.

I. 4. 1. 4. Les anti-dépôts des sels minéraux

L'inhibition de la formation des dépôts cristallins par des concentrations de composés nettement inférieurs à la stœchiométrie est connue depuis 1930. La première application est l'utilisation de 1 à 10 ppm d'hexamétaphosphates de sodium pour retarder la précipitation d'une solution sursaturée en carbonate de calcium.

Depuis ce temps les polyphosphates ont largement été utilisés pour empêcher les dépôts de sels minéraux. Plus récemment sont apparus de nouveaux types de molécules :

- Les acides poly carboxyliques.
- Les phosphonates.
- Les amines grasses [21].

I. 4. 1. 4. 1. Mode d'action

Les composés cités ci-dessus s'adsorbent sur les sites de croissance des germes de cristallisation. La croissance cristalline est inhibée ou pour le moins rendue désordonnée et les précipités, quand ils se produisent, ne forment pas de dépôt adhérent.

Les efficacités se manifeste à des concentrations inférieures à la stœchiométrie, ce qui les distingue des séquestrant classique comme L'E.D.T.A (L'acide éthylène-Diamine-tétra-Acétique). Ce phénomène est communément appelé « effet de seuil ».

I. 4. 1. 4. 2. Mode d'utilisation des produits

Dans la mesure du possible, les produits doivent être injectés en continu. En fonction des cas à traiter et des équipements disponibles, les principales possibilités d'injection suivantes peuvent être envisagées :

- **En fond de puits**
Par l'espace annulaire, le circuit de gaslift, par macaroni ...
- **Dans la formation**
Par squeeze, en continu dans le circuit d'injection d'eau.
- **En tête de puits et dans le réseau de surface [21].**

I. 4. 2. Biocides

Dans les exploitations pétrolières, il est généralement nécessaire de doser le système, périodiquement ou en continu, avec des biocides qui empêchent la croissance des micro-organismes ou les détruisent complètement. L'utilisation de biocides dans les champs pétroliers a tendance à être insignifiante (peut-être 3% du marché total) et, par conséquent, les produits ne sont généralement pas produits spécifiquement pour les applications pétrolières. Les données de 1987 montrent que l'industrie pétrolière dépense plus de 40 millions de dollars par année en biocides. Les biocides représentent généralement environ 6% de la facture chimique totale.

Bien qu'il existe une large gamme de biocides disponibles dans le commerce pour une application dans les opérations sur le terrain, ces produits chimiques sont basés sur seulement quelques agents actifs basiques. L'utilisateur doit être conscient que le même composé ou un

composé similaire sera commercialisé par de nombreux fournisseurs, chacun donnant un nom commercial ou un code différent [22].

I. 4. 2. 1. Définition

Un biocide est un additif qui tue les bactéries. Les bactéricides sont couramment utilisés dans les boues d'eau contenant des amidons naturels et des gommes qui sont particulièrement vulnérables aux attaques bactériennes. Les choix de bactéricides sont limités et il faut veiller à trouver ceux qui sont efficaces mais approuvés par les gouvernements et par la politique de l'entreprise. Les bactéricides, également appelés biocides, peuvent être utilisés pour contrôler les bactéries sulfato-réductrices, les bactéries formant des boues, les bactéries oxydant le fer et les bactéries qui attaquent les polymères dans les fractures et les liquides de récupération secondaire [23].

I. 4. 2. 2. Problèmes causés par la présence de micro-organismes dans les carburants

- Encrassements des filtres
- Corrosion des parois et des pièces métalliques
- Problème de démarrage et perte de puissance (moteurs à carburant) [24].

I. 4. 2. 3. Mode de fonctionnement des biocides

Le mode d'action des biocides n'est pas toujours compris. Il faut beaucoup de recherches pour savoir pourquoi ou comment un produit chimique est toxique. Certains fonctionnent en perturbant la paroi cellulaire, d'autres en attaquant l'ordre interne des cellules. En général, les biocides non oxydants agissent principalement en modifiant la perméabilité des parois cellulaires des micro-organismes et en interférant avec leurs processus biologiques.

I. 4. 2. 4. Les biocides les plus utilisés dans les champs pétroliers

Les biocides organiques non oxydants les plus utilisés dans le champ pétrolier sont le glutaraldéhyde (glut) et le tétrakis-hydroxyméthyl phosphonium (THPS), avec de plus petites quantités de formaldéhyde et d'acroléine [23].

I. 4. 2. 5. Application des biocides

Il y a deux philosophies dans l'utilisation des biocides. Ceux-ci sont:

- Traitement continu : Dose bio statique appliquée. Temps de contact continu, l'objectif est d'inhiber la croissance microbienne.
- Traitement discontinu : Une dose de biocide est appliquée. Temps de contact court (en heures), dont l'objectif est de tuer tous les organismes présents, la fréquence du traitement est : hebdomadaire à mensuel.

Bien que les traitements discontinus nécessitent une dose considérablement plus élevée, ils ont tendance à être considérés comme des traitements « d'assurance » et effectués régulièrement [23].

I. 4. 3. Absorbants d'oxygènes (oxygène scavenger)

L'oxygène dissous dans l'eau peut provoquer une corrosion destructrice des tuyaux métalliques et des équipements de traitement.

Les sous-produits de corrosion, à leur tour, provoquent des dommages de formation en les bouchant. Ainsi, l'oxygène doit être retiré des eaux des champs pétroliers.

De plus, l'inhibition de la corrosion dans les systèmes CO_2 / O_2 est plus difficile que dans le CO_2 seul, d'où la nécessité d'une bonne élimination de l'oxygène.

Les utilisations les plus courantes de l'absorbant d'oxygène dans la production de pétrole et de gaz sont pour les installations d'injection d'eau de mer, hydrotests (le processus d'utilisation de l'eau sous pression pour tester l'intégrité des canalisations et des vaisseaux), et la stimulation acide. Pour les systèmes d'injection d'eau, l'élimination de l'oxygène primaire est soit par l'utilisation d'une tour à vide, soit par une tour à gaz. Ces tours réduisent le niveau d'oxygène dans l'eau de ~ 9 ppm à <50 ppb. Une technologie brevetée utilisant l'azote gazeux pour dépouiller l'oxygène jusqu'à 5-15 ppb a été utilisée dans un certain nombre d'installations d'injection d'eau de mer depuis le début des années 90.

Ce procédé MINOX n'utilise aucun produit chimique ajouté et a l'avantage d'être léger. Une fois par le biais du processus de gaz d'extraction pour l'élimination de l'oxygène dissous de l'eau de mer à partir d'environ 8 ppm de l'alimentation de l'eau de mer à environ 10 ppb ou

moins a récemment été divulguée. L'élimination de l'oxygène à <10 ppb (de préférence moins de ~ 5 ppb pour éviter une corrosion significative de l'oxygène) peut être réalisé par l'addition d'un capteur d'oxygène en aval des cuves de désaération [25].

I. 4. 3. 1. Définition

Oxygen Scavenger (Absorbeur d'oxygène) est un produit utilisé pour absorber l'oxygène de l'eau. Cette formulation est composée de produits chimiques inorganiques et de solutions de bisulfates actifs pour un excellent décapage de l'oxygène. Cette solution claire de couleur jaune tamponne le pH et réduit l'alcalinité de l'eau. L'absorbeur d'oxygène est stocké dans un récipient fermé pour le garder à l'abri de la lumière directe du soleil. Pour assurer une manipulation sûre, il doit être utilisé en portant des lunettes et des gants [25].

I. 4. 3. 2. Classe des absorbeurs d'oxygène

Il existe de nombreuses classes de pièges à oxygène qui ont été utilisés, y compris :

- Bisulfite, métabisulfite et sels de sulfite
- Sels de dithionite
- Hydrazines
- Guanidines
- Hydroxylamines
- Composés polyhydroxylés
- Hydrogène avec des catalyseurs de métaux nobles activés
- Une enzyme qui catalyse la réaction entre un matériau de substrat et de l'oxygène
- Réactif solide en fer sulfuré.

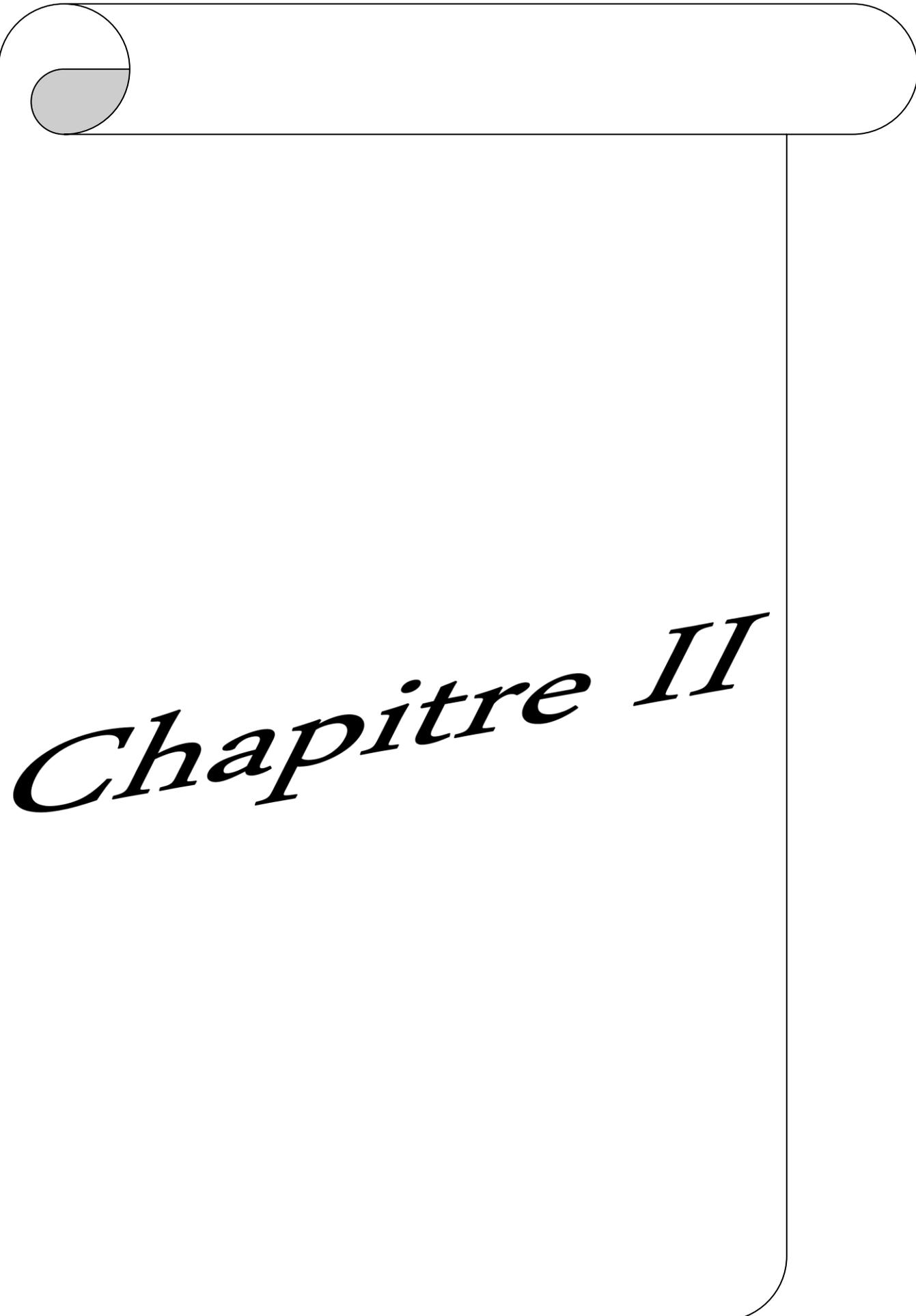
La performance de plusieurs de ces classes de désoxygénant est améliorée par l'addition d'ions de métaux de transition en raison des états d'oxydation variables et des capacités de complexation des ligands.

Les ventes actuelles de capteurs d'oxygène dans l'industrie pétrolière pour l'injection d'eau et l'hydrotest totalement additionné de sulfite, de bisulfite et de métabisulfite, parfois avec des catalyseurs ajoutés.

Les autres classes d'absorbeurs d'oxygène, composés principalement d'azote organique, ont été principalement appliquées aux fluides de forage ou aux eaux de chaudière [26].

I. 4. 3. 3. Mode d'utilisation de l'absorbeur d'oxygène

L'absorbeur d'oxygène est appliqué pur avec une injection continue avec un dosage typique de 30 - 250 ppm. La température de l'eau, la qualité de l'eau, le niveau de pH de l'eau et la présence d'autres produits chimiques spéciaux auront une incidence sur le taux de piégeage. Le volume réel requis dépend des conditions de terrain et de la dynamique du système [27].



Chapitre II

Chapitre II : Techniques d'étude et matériaux utilisés

Ce chapitre a pour but de présenter les matériaux et les techniques de mesures utilisées pour la réalisation de cette étude, Nous décrivons, alors, les différents matériaux utilisés, la procédure expérimentale suivie par les méthodes électrochimiques utilisées.

II. 2. Appareillages et matériaux

II. 2. 1. Appareillages électrochimiques

❖ Le potentiostat / galvanostat

Pour cette étude, un appareil potentiostat / galvanostat modulaire avec analyseur de fréquence PGSTAT 302N de marque Metrohm Autolab B.V a été utilisé, le traitement des données, suivi du potentiel libre et la résistance de polarisation linéaire, est réalisé par le logiciel NOVA 2.0.



Figure II.1 : Potentiostat / galvanostat

❖ La chaine électrochimique

La chaine électrochimique utilisée est composée d'un ordinateur de mesure électrochimique (potentiostat / galvanostat), une cellule électrochimique avec ses différentes électrodes.



Figure II.2 : Chaine électrochimique

❖ Cellule électrochimique

La cellule électrochimique est un dispositif utilisé pour étudier les phénomènes d'interface entre un matériau et un électrolyte. Dans cette étude, elle est constituée en verre pyrex et munie d'un couvercle à cinq orifices permettant de placer de façon fixe les différentes électrodes.

La cellule électrochimique est composée de trois électrodes : une électrode de travail, deux contre électrodes et une électrode de référence. Le courant passe entre l'électrode de travail et la contre électrode, la référence servant à contrôler le potentiel. L'électrode de travail est l'électrode composée du métal.

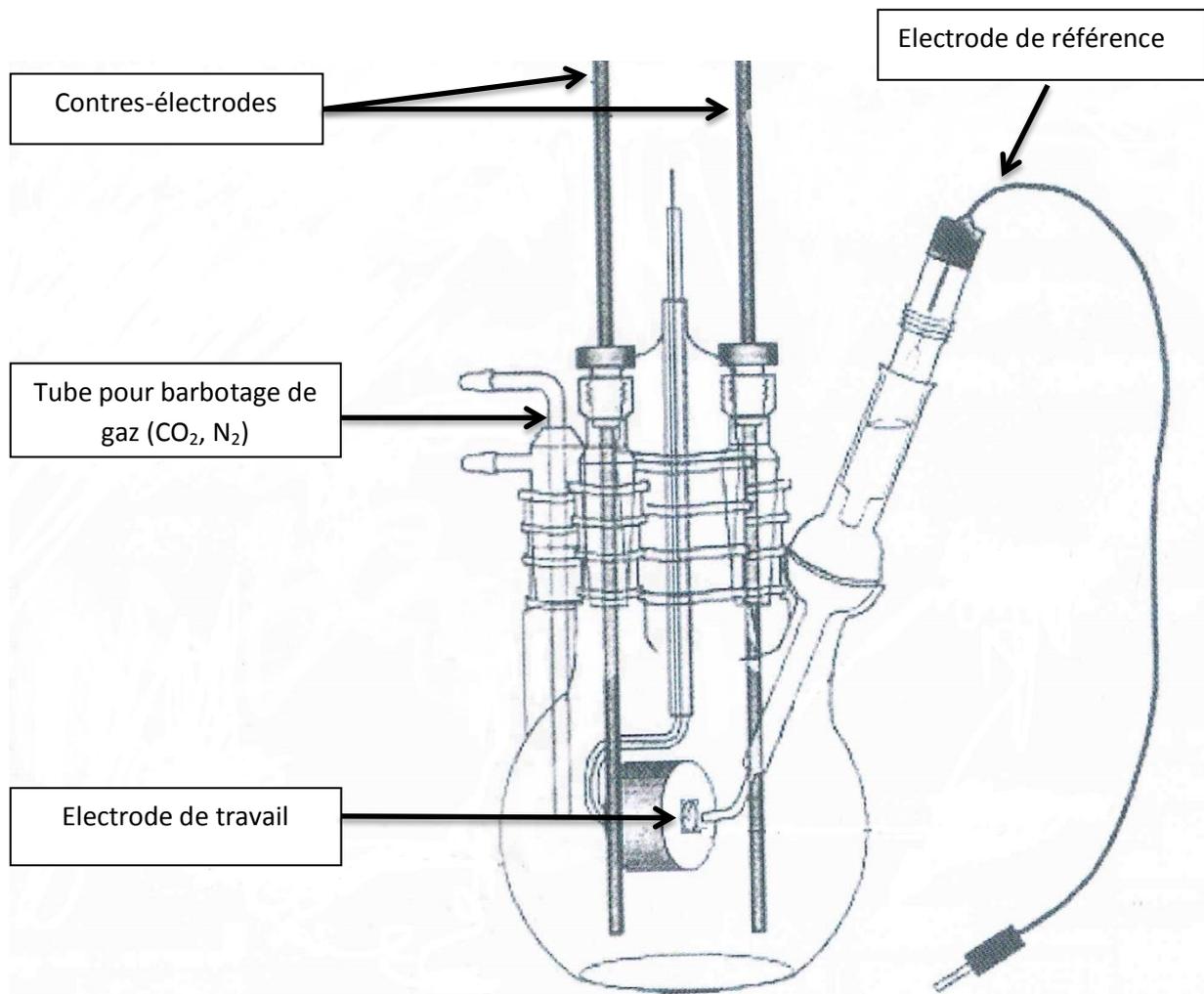


Figure II.3 : Cellule de mesure électrochimique.

➤ Electrode de travail

L'électrode de travail est constituée du métal à étudier, un acier au carbone récupéré dans les conduites d'extraction de pétrole, enrobée d'une résine époxy (afin de faciliter la manipulation). Le courant électrique est assuré par des fils électriques soudés à la surface du métal non exposée.

- Elaboration de l'électrode de travail

L'échantillon d'acier au carbone, coupe à l'aide d'une tronçonneuse sous forme carré de surface 0.71 cm^2 , a été par la suite soudé à un fil conducteur puis enrobé dans une résine thermodurcissable, l'enrobage est réalisé dans un moule en plastique. Ce moule est exposé à l'air ambiant pendant 24 heures pour permettre à la résine de se solidifier. Avant chaque manipulation, l'électrode de travail doit subir un polissage de la surface de travail aux papiers abrasifs, en carbure de silicium de finesse en graine décroissantes, sous jet d'eau. Le polissage est ensuite suivi d'un dégraissage à l'acétone puis à l'eau distillée.

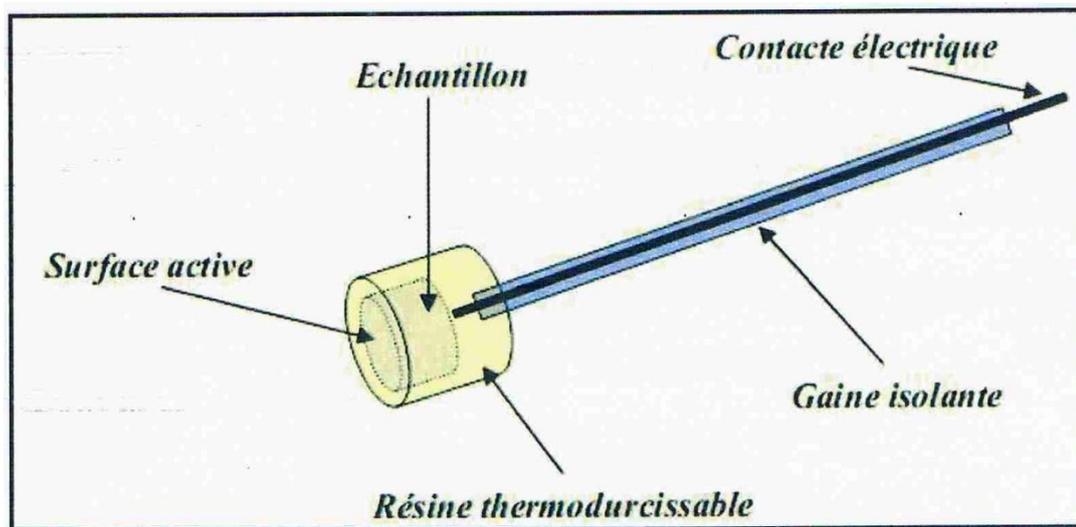


Figure II.4 : Schéma d'une électrode de travail.

➤ Electrode de référence

L'électrode de référence utilisée est une électrode schématisée par la séquence électrochimique $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}_{\text{sat}}$. Celle-ci présente un potentiel de 0.241 V à 25 °C par rapport à l'électrode normale à hydrogène.

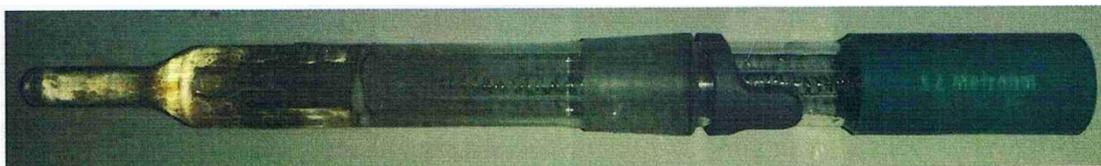


Figure II.5 : Electrode de référence

➤ Contre électrode

Le contre électrode (électrode auxiliaire) est en graphite, c'est une tige de carbone vitreux type Metrohm.



Figure II.6 : Contre électrode

❖ Le polissage

La préparation et la qualité de surface des échantillons à analyser se fait grâce à une polisseuse de surface de marque LECO GRINDER POLISHER (modèle GP2). Cet appareil, comprend essentiellement un système rotatif qui permet de faire tourner à vitesse constante du papier abrasif circulaire (diamètre 8 pouces) et un système d'injection d'eau en continue (pour éviter de chauffer le métal et donc de modifier sa structure cristallographique). Divers papiers abrasifs sont utilisés, en fonction de la granulométrie souhaitée, pour obtenir au final un état miroir de la surface à traiter. La nomenclature la plus employée pour la taille des grains est celle de l'ISO 6344 (le

chiffre correspond aux nombres de grains par cm^2). La granulométrie varie de P180 à P12000 pour le traitement de surface des aciers de cette étude.



Figure II.7 : Polisseuse utilisé

❖ Le générateur d'azote

Le générateur d'azote utilisé (de marque Nitrocrafter), délivre un gaz d'une très grande pureté et d'une grande stabilité dans le temps permettant de réaliser des applications électrochimiques en milieu désoxygéné.



Figure II.8 : Générateur d'azote.

II. 3. Produits et procédures expérimentales

II. 3. 1. Produits utilisés

- Composition chimique de l'eau de l'injection

L'eau utilisée est une eau de puits du champ de TFT (Tin Fouyé Tabankort) de Hassi Messaoud, la composition chimique de cette eau est représentée sur le tableau (I.2), cette analyse a été effectuée dans les laboratoires de Sonatrach (Boumerdes).

Tableau II. 1 : Composition chimique de l'eau de puits du champ TFT.

Echantillons Paramètres	LIAS	
pH à 20 °C	8,3	
Cations	mg/l	Még/l
Ca ⁺⁺	229,66	11,48
Mg ⁺⁺	89,01	7,32
Ba ⁺⁺	0,00	0,00
Fe ⁺⁺	ND	ND
Anions	mg/l	Még/l
Cl ⁻	1170,08	10,90
CO ₃ ⁻⁻	0,00	0,00
HCO ₃ ⁻	193,37	22,08
SO ₄ ⁻⁻	1060	0,00
Extrait sec mg/l	3920	

Chapitre II : Techniques d'analyse et matériaux utilisés

- Composition physiques et chimique de l'inhibiteur de corrosion utilisé

L'inhibiteur utilisé est à base d'amines quaternaire dont les propriétés physiques et chimiques sont représentées dans le tableau (II.2)

Tableau II. 2 : Les propriétés physiques et chimiques de l'inhibiteur de corrosion

<u>Propriétés physiques et chimiques</u>	<u>Inhibiteur de corrosion</u>
Etat physique (à 20°C)	Liquide
Couleur	Ambre
Nature chimique	A base d'amines quaternaires
solubilité	Soluble dans l'eau
pH	3
Masse volumique [Kg/m ³]	864.77
Densité relative à 25°C	1.003-1.073
Point d'éclair [°C]	> 100 °C
Température d'ébullition [°C]	--

- Les produits testés

Les propriétés physiques et chimiques de l'inhibiteur de corrosion, de l'oxygène scavanger (absorbeur d'oxygène), du biocide et de l'anti-dépôt sont des produits commercialisés qui se trouvent au niveau du laboratoire de corrosion de Sonatrach Boumerdes sont représentées dans le tableau (II.3).

Chapitre II : Techniques d'analyse et matériaux utilisés

Tableau II. 3 : Les propriétés physiques et chimiques des produits de traitement.

Propriétés physiques et chimiques	<u>Les produits testés</u>		
	<u>Biocide</u>	<u>Anti-dépôt</u>	<u>Oxygene scavenger</u>
Etat physique (à 20°C)	liquide	Liquide	liquide
Couleur	Jaune	Jaune	Jaune
Nature chimique	Phosphonium sulfate	Phosphonates	Ammonium bisulfite
solubilité	Soluble dans l'eau	Soluble dans l'eau	Soluble dans l'eau
PH	4	6-8	--
Masse volumique [Kg/m ³]	--	1225-1275	--
Densité relative à 25°C	1.4	--	1.33-1.39
Point d'éclair [°C]	--	--	--
Température d'ébullition [°C]	--	--	--

- L'acier

Le matériau utilisé comme électrode de travail est un acier au carbone de nuance API 5LX52 dont la composition chimique est donnée dans le tableau (I.1).

Tableau II.1 : Composition chimiques en % de l'acier au carbone de nuance API 5LX52.

Elément	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Nb	V	Ti	Al	B	Ni
%	0.21	0.90	0.26	0.015	0.015	--	--	--	0.09	--	0.030	--	--

II. 3. 2. Procédures expérimentales

Avant chaque test électrochimique, le protocole suivant a été utilisé :

- a) Polir l'acier utilisé par une polisseuse.
- b) Remplir la cellule avec de l'eau jusqu'à 700 ml, mettre en place les électrodes de travail, de référence et les électrodes auxiliaires.
- c) Barboter avec de l'azote gazeux N_2 dans la solution afin d'éliminer l'oxygène.
- d) Saturer la solution avec du CO_2 gazeux, en maintenant le débit de CO_2 constant tout le long de l'expérience.
- e) Mettre en marche l'installation.

II. 1. Techniques électrochimiques

II. 1. 1. Suivi du potentiel en circuit ouvert OCP (Open Circuit Potential)

Le potentiel en circuit ouvert OCP est la grandeur électrochimique mesurable la plus immédiate. Cette technique simple, qui consiste à suivre le potentiel en fonction du temps d'immersion dans le milieu est la seule mesure qui entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié. Il est mesuré par rapport à un potentiel de référence. L'OCP apporte des informations sur la nature des processus se produisant à l'interface métal/solution (corrosion, passivation, ...).

Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire nécessaire à l'utilisation des autres techniques électrochimiques. L'équilibre du système est atteint lorsque le potentiel est constant en fonction du temps [28].

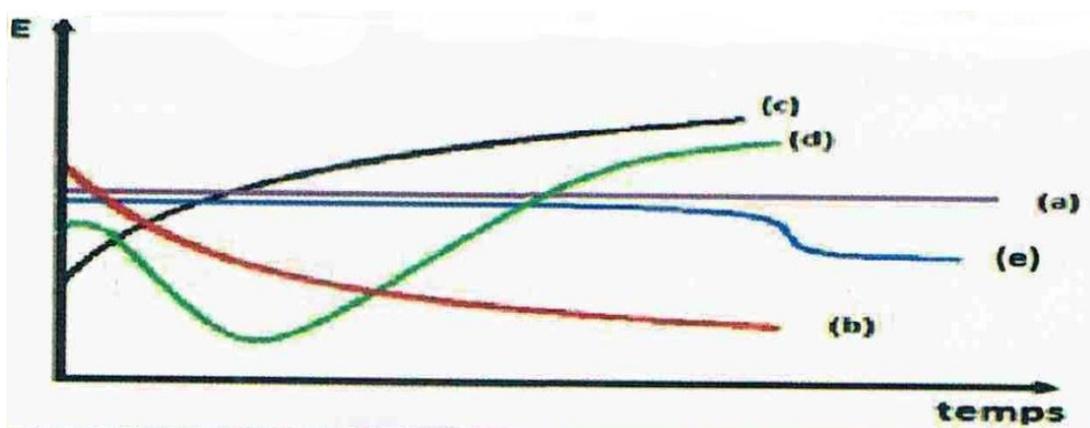


Figure II.9 : Différentes formes de courbes de suivi de potentiel à circuit ouvert

- Courbe (a) : le potentiel est constant, l'interface ne se modifie pas au cours de temps.
- Courbe (b) : le potentiel ne fait que décroître, le matériau devient de moins en moins noble, par exemple attaque continue du métal.
- Courbe (c) : le potentiel croît, le potentiel se passive (il s'anoblit). Ceci peut être dû à la présence des produits de corrosion formés en surface.
- Courbe (d) : la passivation peut être précédée d'une étape de corrosion marquée.
- Courbe (e) : l'interface métal/électrolyte, stable pendant un certain temps, peut se modifier brutalement.

II. 1. 2. Technique de polarisation linéaire

II. 1. 2. 1. Principe

La technique de polarisation linéaire consiste à faire un balayage de potentiel au voisinage immédiat du potentiel de corrosion ± 30 mV, il est possible de linéariser les expressions des courbes partielles anodiques et cathodiques et d'assimiler la courbe $I=f(E)$ à une droite. En partant du potentiel de corrosion et en se déplaçant vers des potentiels soit de plus en plus négatifs pour les tracés cathodiques ou de plus en plus positifs concernant les tracés anodiques [1].

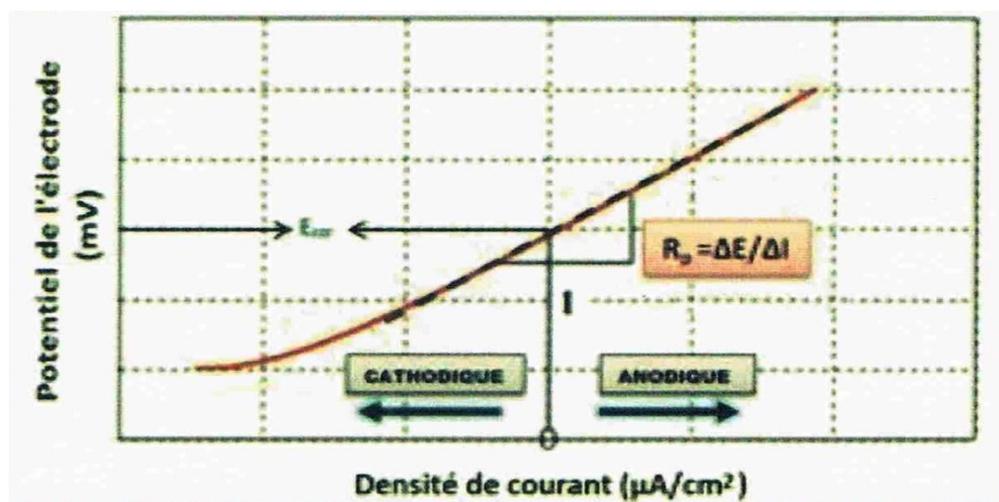


Figure II.10 : Courbe de polarisation linéaire.

Cette méthode permet de calculer le courant de corrosion d'un métal dans un milieu donné à partir de la valeur de R_p , tangente à l'origine de la courbe intensité-potentiel du système considéré.

L'avantage de cette technique est sa rapidité car l'expérience ne porte que sur une faible étendue de potentiel de ± 30 mV par rapport au potentiel de corrosion et permet de tracer la courbe dans les conditions quasi-statiques d'équilibre. [29].

Le courant de corrosion relié à la résistance de polarisation, est donné par la relation Stern et Geary :

$$I_{corr} = \frac{b_a * b_c}{2.3(b_a + b_c)} * \frac{1}{R_p}$$

Pour tracer la courbe de Tafel on prend les valeurs du courant obtenu par la méthode de polarisation linéaire en logarithme multipliées par la surface de l'acier, l'intersection de droite de Tafel donne le courant de corrosion, tel schématisé sur la courbe suivante :

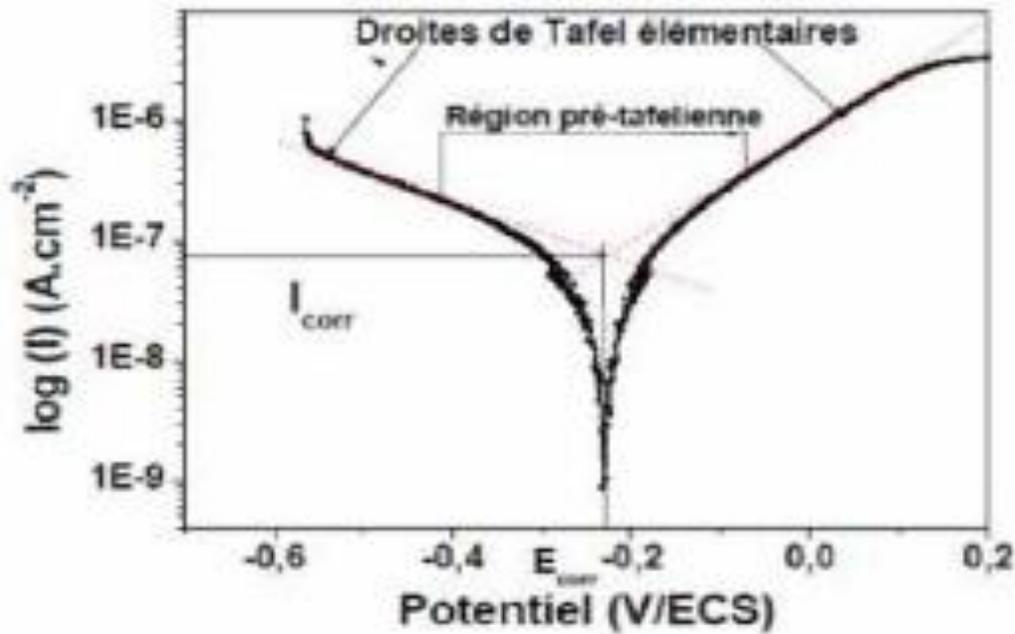


Figure II.11 : Détermination du courant de corrosion par la méthode de Tafel

La résistance de polarisation relié au courant de corrosion, est donnée par la relation Stern et Geary :

$$R_p = \frac{b_a * b_c}{2.3(b_a + b_c)} * \frac{1}{I_{corr}}$$

- b_a, b_c sont des coefficients de Tafel, peut être estimée à partir du tracé des droites de Tafel.

A partir de la loi de Faraday, il est alors possible de définir une relation permettant de calculer la vitesse de corrosion : [17]

$$V_{corr} = \frac{I_{corr} * t * M}{n * F * \rho}$$

- V_{corr} : Vitesse de corrosion
- I_{corr} : Densité de courant de corrosion, en $A \cdot m^{-2}$
- t : Temps d'immersion en s
- M : Masse molaire, en $g \cdot mol^{-1}$
- n : Nombre d'électrons.
- F : Constante de Faraday = $96485 C \cdot mol^{-1}$
- ρ : Masse volumique, en $g \cdot cm^{-3}$

II. 1. 2. 2. Détermination de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion par la méthode de la résistance de polarisation

L'efficacité de l'inhibiteur de corrosion (pouvoir inhibiteur) a été calculée à partir de la résistance de polarisation par rapport à la résistance à blanc (sans inhibiteur) selon la relation suivante

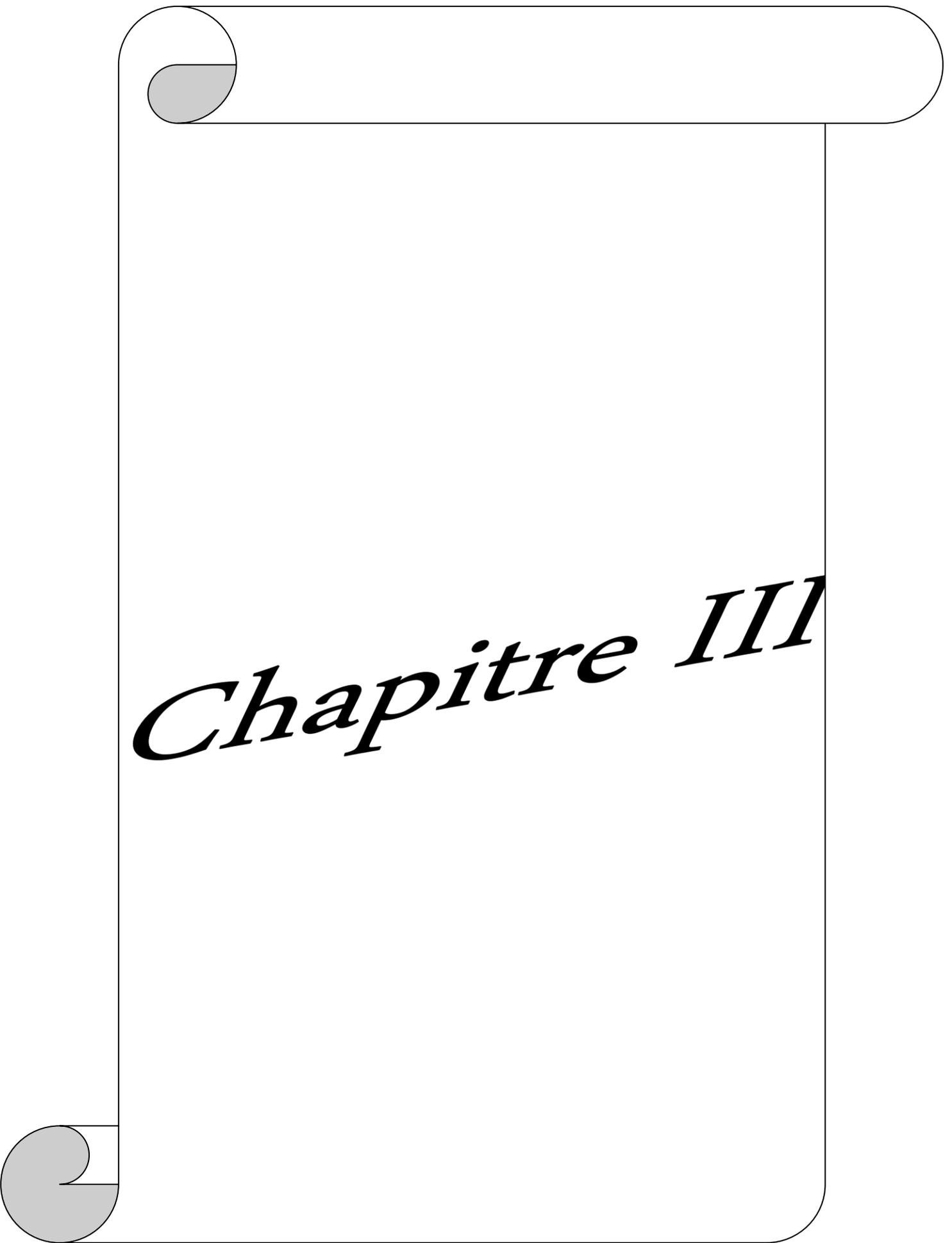
$$\text{Eff (\%)} = (\mathbf{R_p} - \mathbf{R_{p_0}}) / \mathbf{R_p} * \mathbf{100}$$

Eff (%) : efficacité de l'inhibiteur de corrosion exprimée en %.

R_p : résistance de la polarisation du métal sans inhibiteur de corrosion exprimée en ohms.cm².

R_{p_0} : résistance de la polarisation du métal en présence de l'inhibiteur de corrosion exprimée en ohms.cm² [16].

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

A decorative scroll graphic with a black outline and rounded corners. The top and bottom edges are rolled up, with the inner side of the roll shaded in light gray. The text is centered on the scroll.

Chapitre III

Chapitre III : Résultats et discussion

Dans ce chapitre, nous présentons et nous analysons les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette étude. Premièrement on y expose les courbes du suivi de potentiel libre (OCP) ensuite la méthode de polarisation linéaire, qui nous donne les différents paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier **API 5LX52** dans ce milieu sous forme de tableaux.

III. 1. Inhibiteur de corrosion seul et a différentes concentrations

Dans ce test on a étudié la variation de l'efficacité de notre inhibiteur de corrosion sans ajout d'autres produits de traitement, les paramètres électrochimiques obtenus sont représentés dans le tableau suivant.

Tableau III.1 : Test de l'inhibiteur de corrosion a différents concentration.

[I.C] en ppm	Rp (KΩ)	Vcor (mm/an)	Ecorr (mV/ECS)	I corr (μA)	Eff %
0	0,256	1,316	-715	84,15	
5	1,071	0,317	-675	20,28	76,09
10	1,354	0,25	-676	16,04	81,09
15	1,656	0,205	-677	13,11	84,54
20	1,89	0,179	-674	11,49	86,45

- Rp : résistance de polarisation de l'interface métal/solution exprimée en Kohms.cm².
- Vcorr : vitesse de corrosion de l'acier **API 5LX52** exprimée en mm/an.
- Ecorr : potentiel de corrosion exprimé en mV/ECS.
- Icorr : courant de corrosion exprimée en μA.
- I.C : inhibiteur de corrosion en ppm.

Ainsi les résultats obtenus révèlent que

- Les potentiels de corrosion se déplacent vers des valeurs positives en présence de l'inhibiteur suite à l'adsorbions sur la surface de l'acier. Alors notre inhibiteur à une action de type anodique (anoblissement).
- Le courant de corrosion (Icorr) diminue avec l'accroissement de la concentration de l'inhibiteur alors que la résistance de polarisation augmente.

- L'efficacité (Eff %) augmente avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur pour atteindre une valeur de 86.45 % .

III. 2. Inhibiteur de corrosion avec ajout d'autres produits de traitement

Dans cette partie on a testé notre inhibiteur de corrosion a différentes concentrations et avec ajout d'autre produits de traitement, oxygene scavenger, biocide et anti-dépôt.

Pour réaliser ce test on a utilisé deux techniques électrochimiques :

III. 2. 1. Suivi du potentiel libre

La technique du suivi du potentiel libre nous permet de connaitre le comportement de notre acier dans le milieu.

Les figures III.1- III.6 présentent l'évolution du potentiel libre en fonction du temps de l'acier **API 5LX52** dans le milieu aqueux pour différentes concentrations en inhibiteur, et pour les trois produits testés séparément (oxygene scavenger, biocide et anti-dépôt). Les courbes obtenues ont été comparées à une courbe de référence obtenue sans inhibiteur.

- Suivi du potentiel de corrosion en présence de l'inhibiteur et de l'oxygene scavenger.

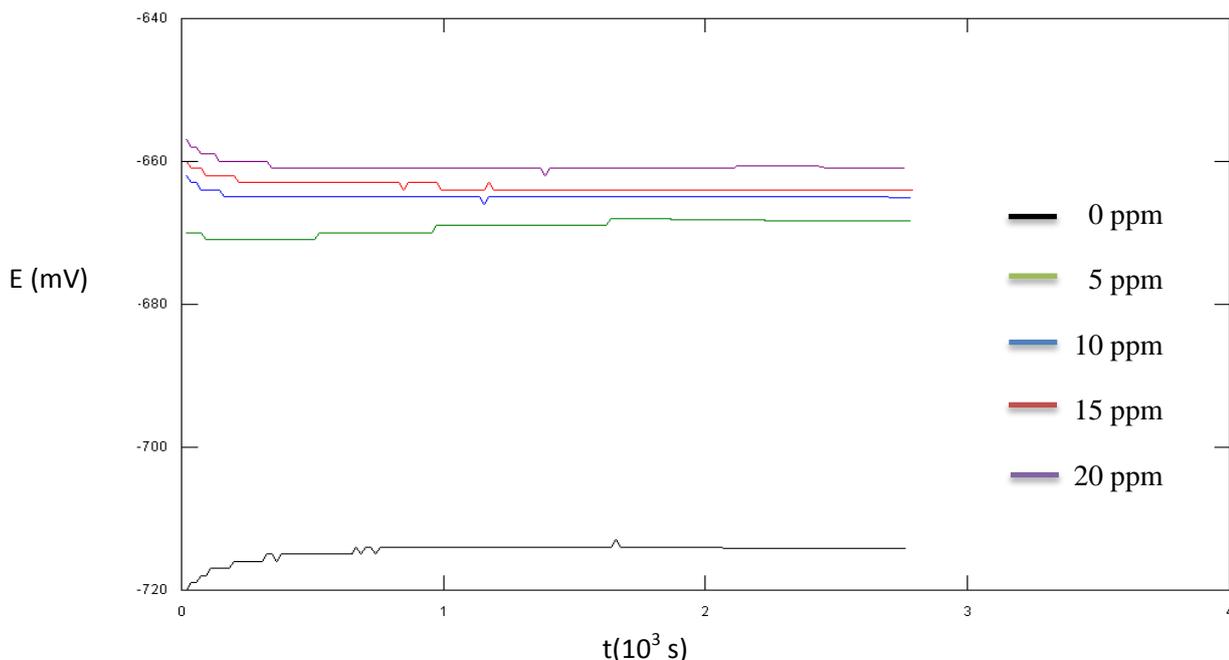


Figure III.1 : Suivi du potentiel pour différentes concentrations en inhibiteur de corrosion et une injection de 10 ppm en oxygène scavenger.

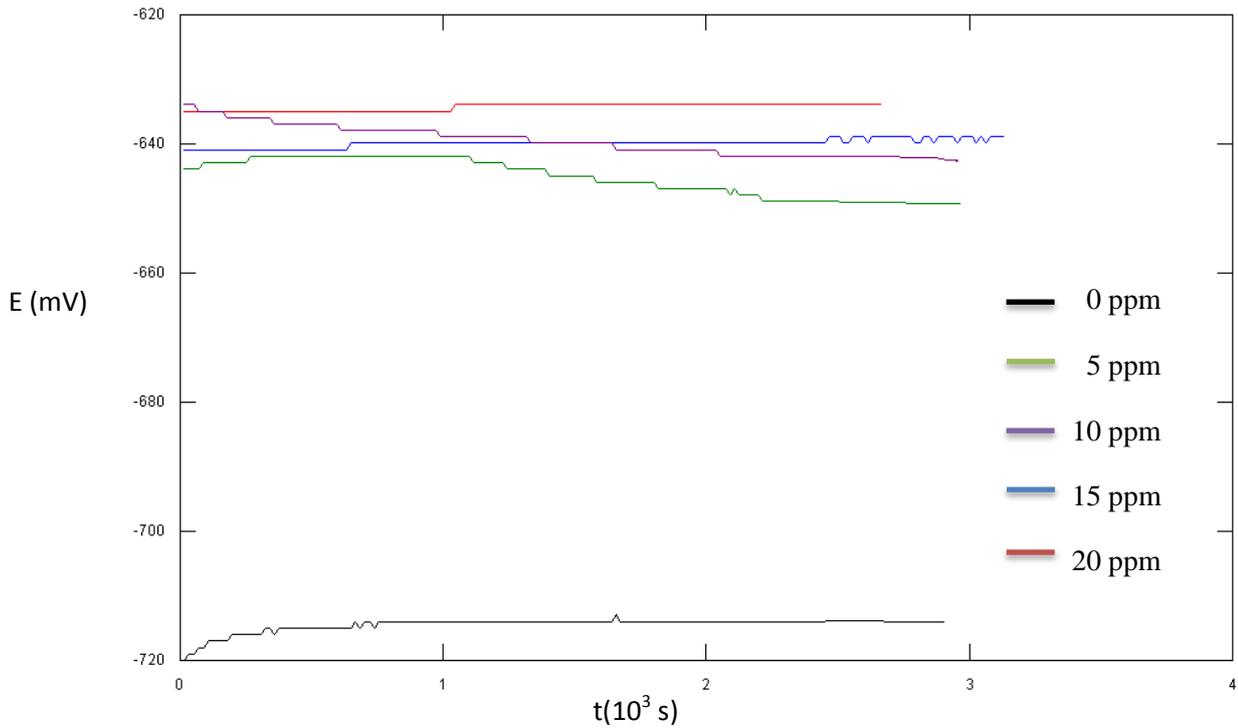


Figure III.2 : Suivi du potentiel pour différentes concentrations en inhibiteur de corrosion et une injection de 20 ppm en oxygène scavenger.

- **Suivi du potentiel de corrosion en présence de l'inhibiteur et du Biocide.**

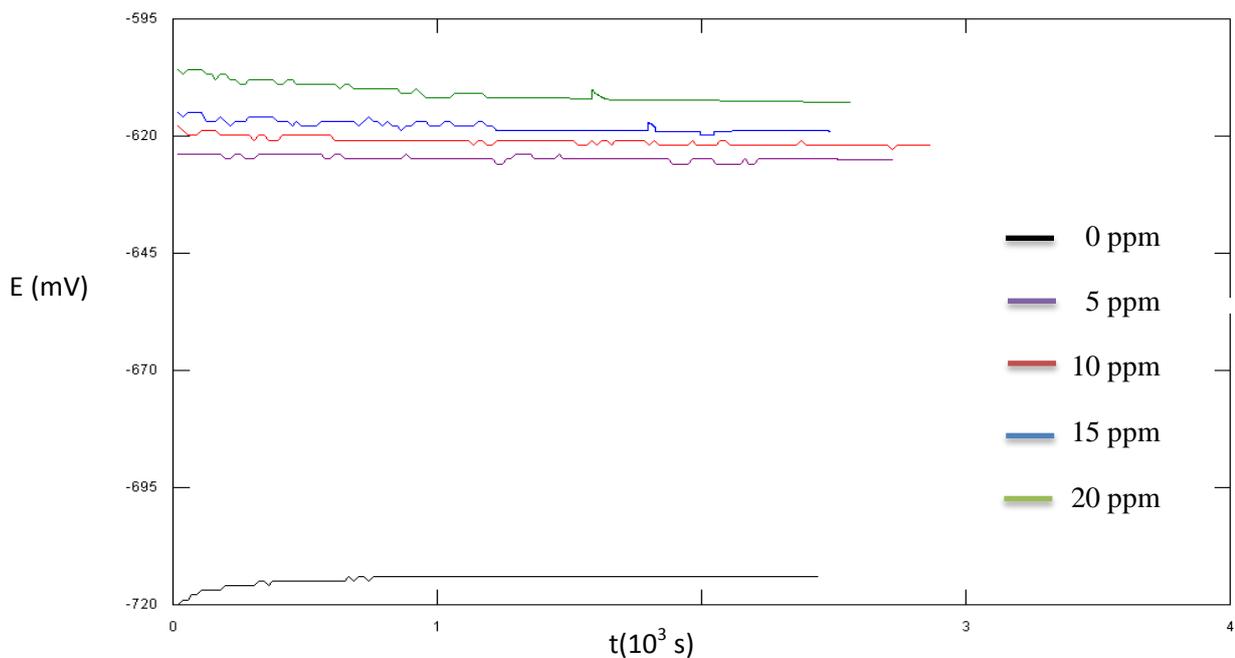


Figure III.3 : Suivi du potentiel pour différentes concentrations en inhibiteur de corrosion et une injection de 100 ppm de Biocide.

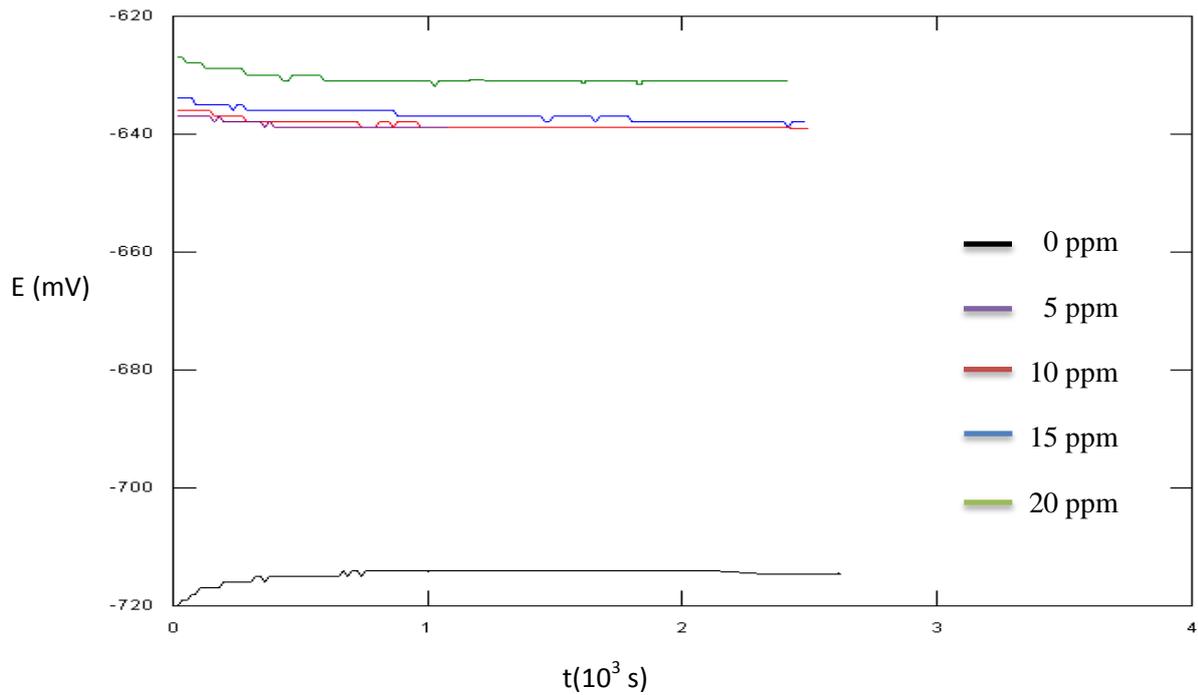


Figure III.4 : Suivi du potentiel pour différentes concentrations en inhibiteur de corrosion et une injection de 200 ppm de Biocide.

- **Suivi du potentiel de corrosion en présence de l'inhibiteur et d'anti-dépôt.**

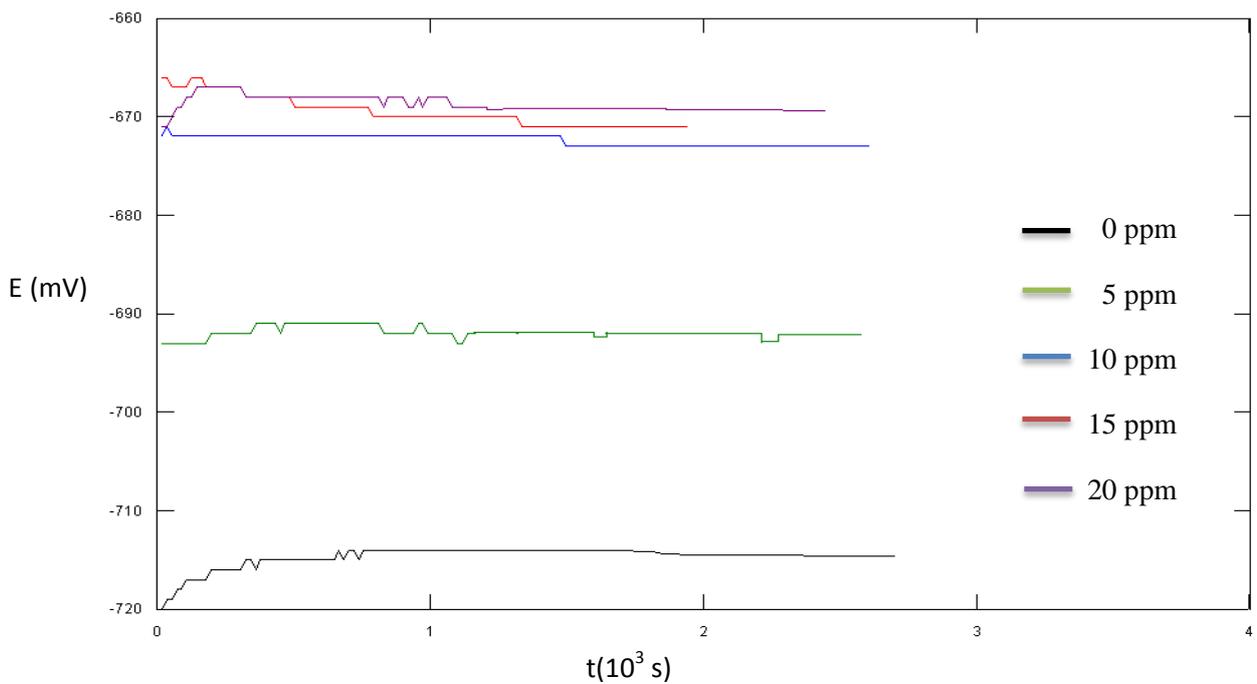


Figure III.5 : Suivi du potentiel pour différentes concentrations en inhibiteur de corrosion et une injection de 100 ppm d'anti-dépôt.

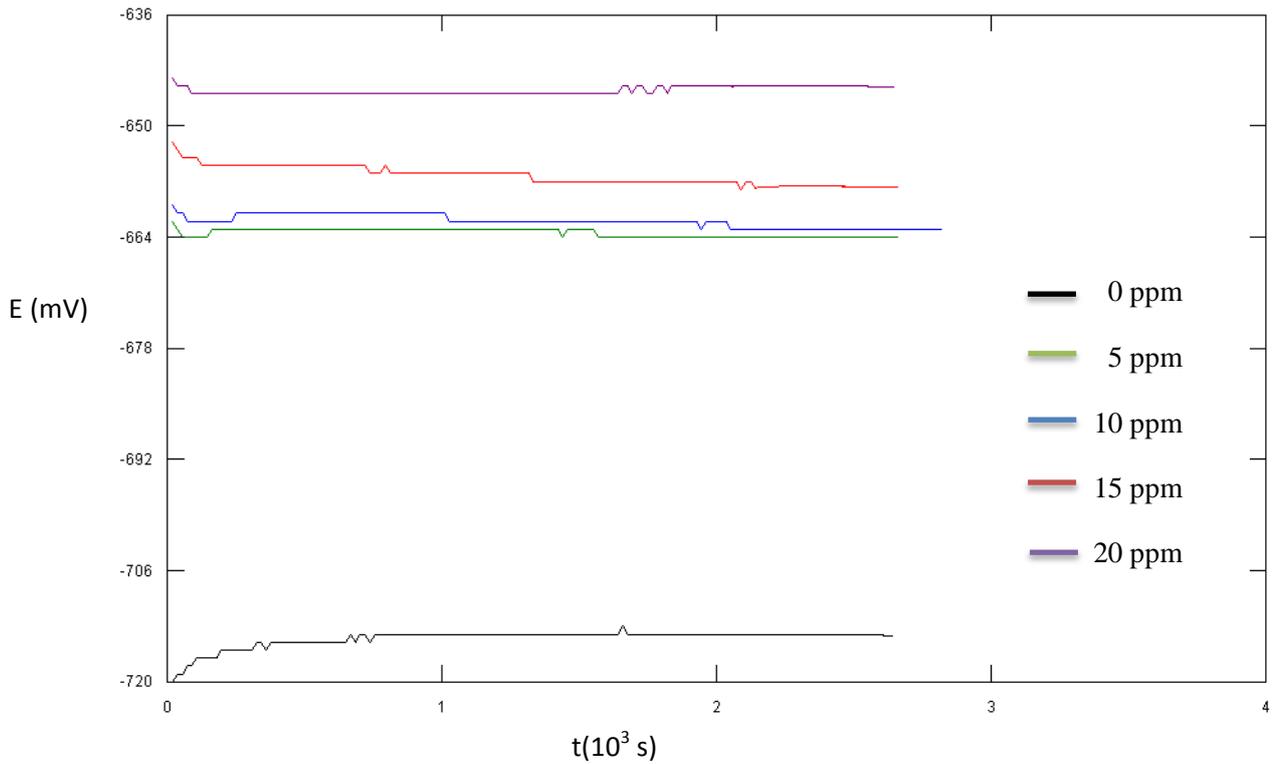


Figure III.6 : Suivi du potentiel pour différentes concentrations en inhibiteur de corrosion et une injection de 200 ppm d’anti-dépôt.

Les courbes de suivi du potentiel de corrosion ci-dessus nous ont données les valeurs du potentiel de corrosion, afin d’estimer le comportement de notre inhibiteur dans le milieu aqueux pour différentes concentrations d’inhibiteur et pour chaque produit testé (oxygene scavanger, biocide et anti-dépôt).

Les courbes obtenus nous révèlent que :

- Pour 100 et 200 ppm le potentiel de corrosion de l'acier **API 5LX52** augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur de corrosion pour les trois produits testés, l'évolution du potentiel, dans ce cas, se traduit par la formation d'une couche protectrice sur la surface de l'acier, ces résultats correspondent à ceux obtenus [17].

Remarque : Pour les trois produits testés des études ont été déjà réalisés au laboratoire et également sur le terrain au niveau des puits d'eau et de pétrole et ont donné les concentrations que nous avons utilisées

III. 2. 2. Technique de résistance de polarisation linéaire

Cette technique nous renseigne sur les différents paramètres électrochimiques de la corrosion de l'acier **API 5LX52** dans ce milieu.

Les figures III.7 – III.12 présentent la variation de la densité de courant en fonction du potentiel de corrosion, dans le milieu aqueux pour différentes concentrations en inhibiteur (0, 5, 10, 15, 20 ppm) et les trois produits testés, oxygene scavanger, biocide et anti-dépôt (100, 200 ppm).

- Suivi de la résistance de polarisation en présence de l'inhibiteur et de l'oxygène scavenger.

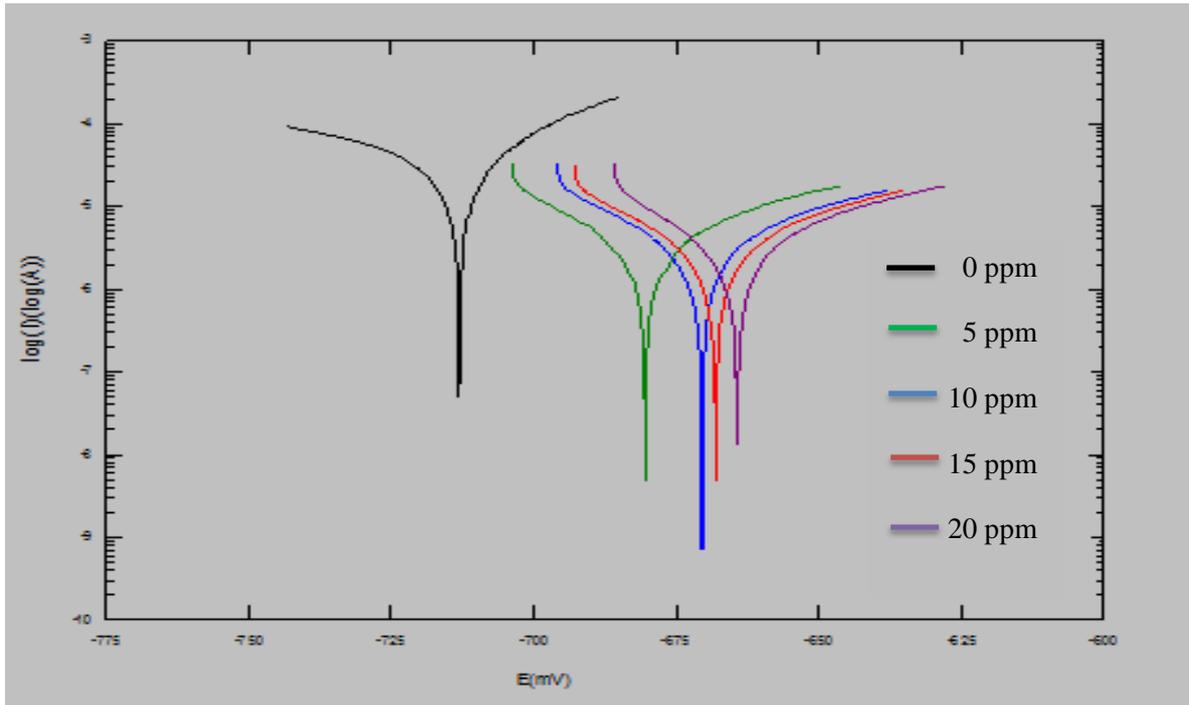


Figure III.7 : La résistance de polarisation à différentes concentrations en en inhibiteur de corrosion et une injection de 10 ppm en oxygène scavenger.

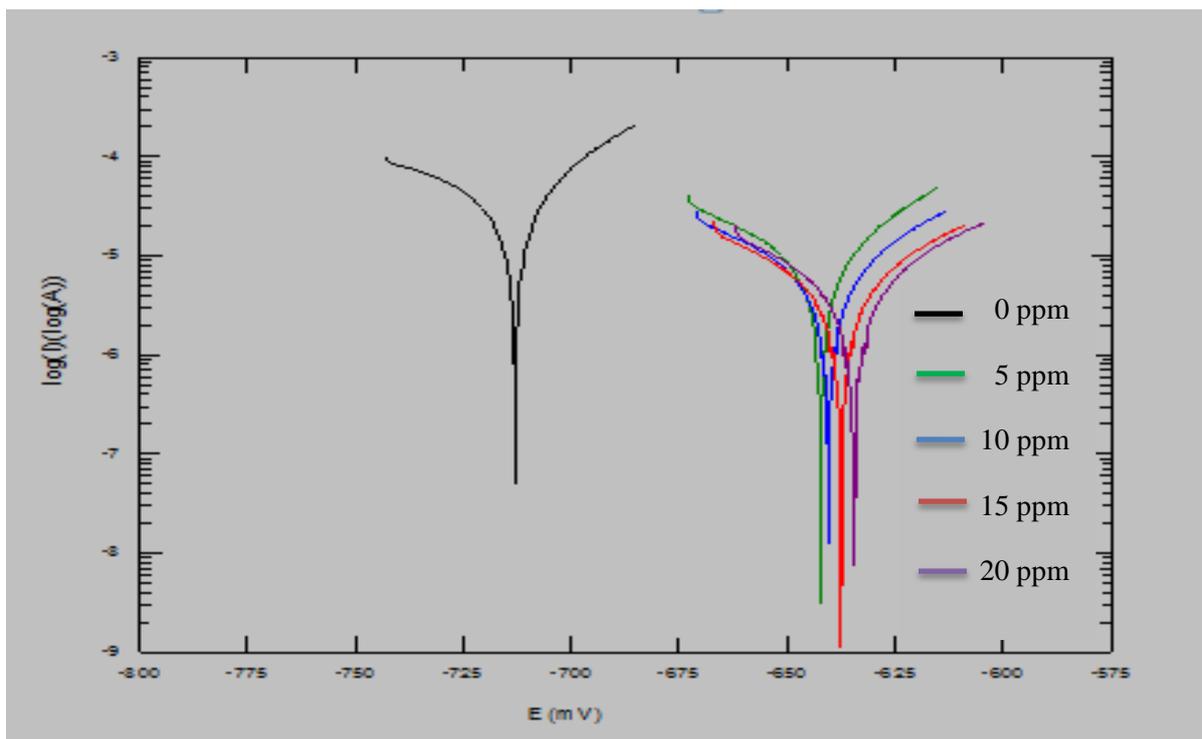


Figure III.8 : La résistance de polarisation à différentes concentrations en en inhibiteur de corrosion et une injection de 20 ppm en oxygène scavenger.

- Suivi de la résistance de polarisation en présence de l'inhibiteur et du biocide.

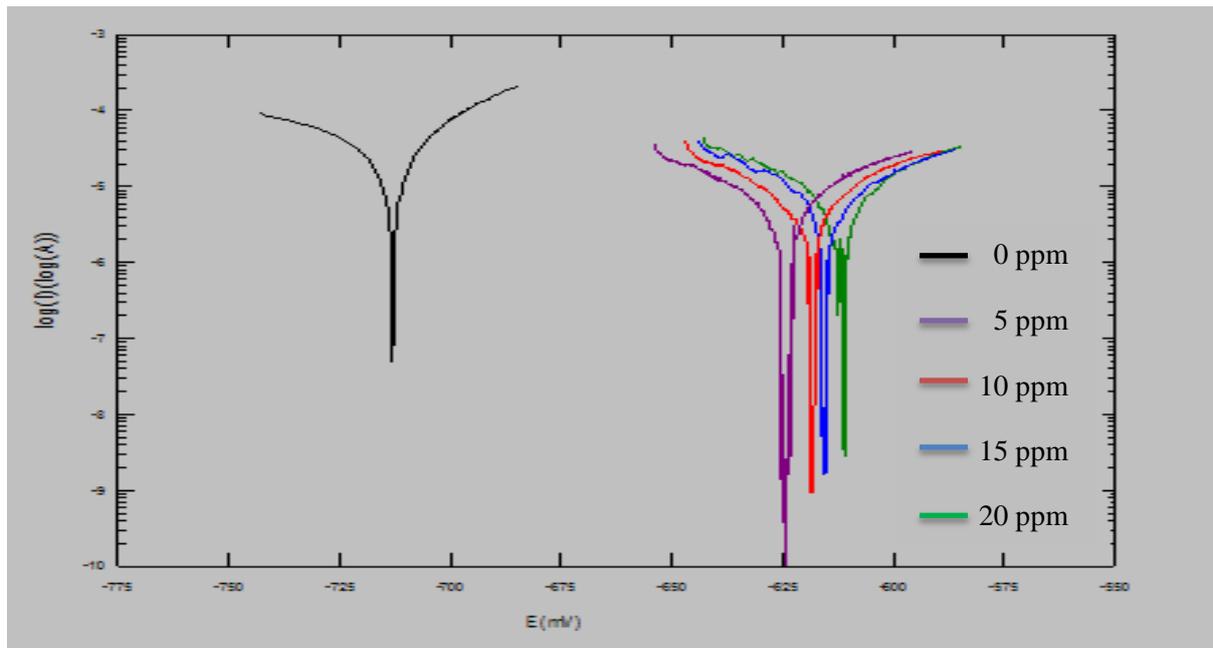


Figure III.9 : La résistance de polarisation à différentes concentrations en inhibiteur de corrosion et une injection de 100 ppm en biocide.

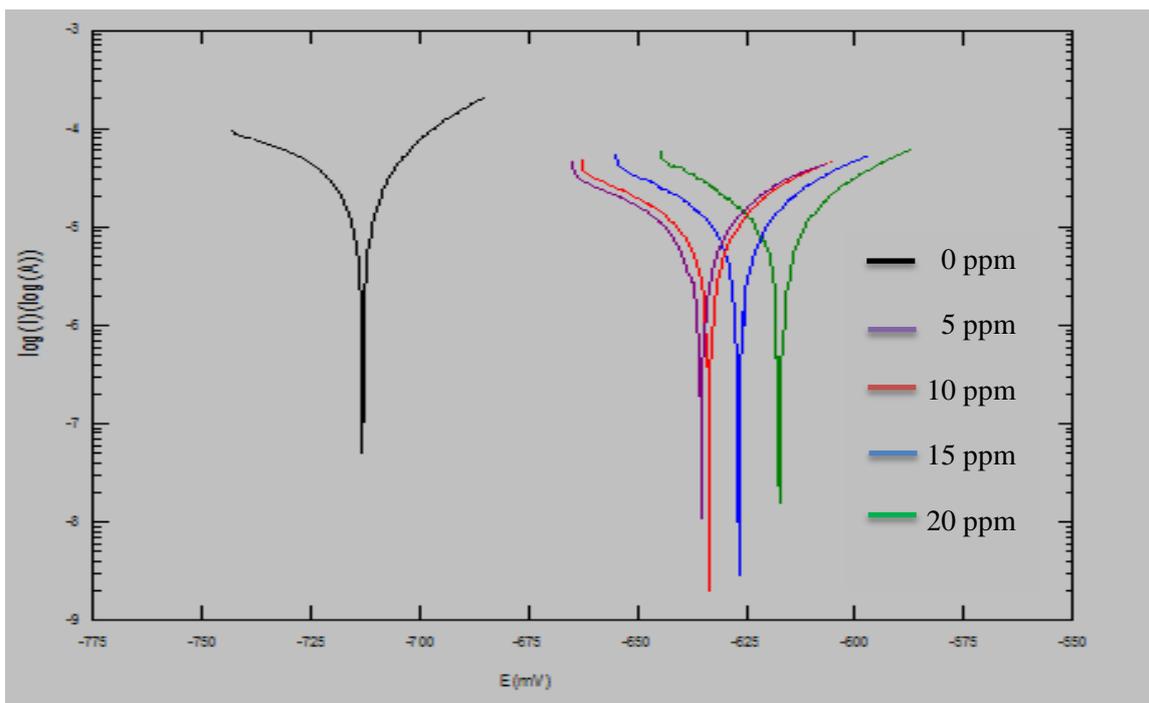


Figure III.10 : La résistance de polarisation à différentes concentrations en inhibiteur de corrosion et une injection de 200 ppm en biocide.

- Suivi de la résistance de polarisation en présence de l'inhibiteur et de l'anti-dépôt.

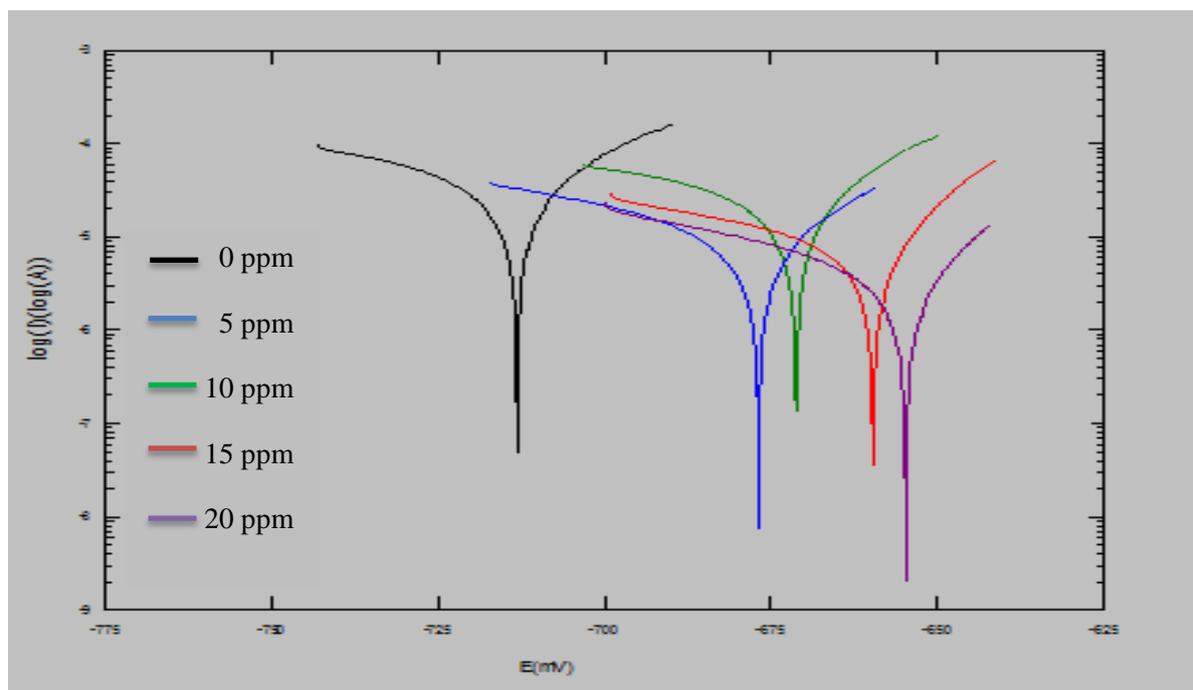


Figure III.11 : La résistance de polarisation à différentes concentrations en inhibiteur de corrosion et une injection de 100 ppm en anti-dépôt.

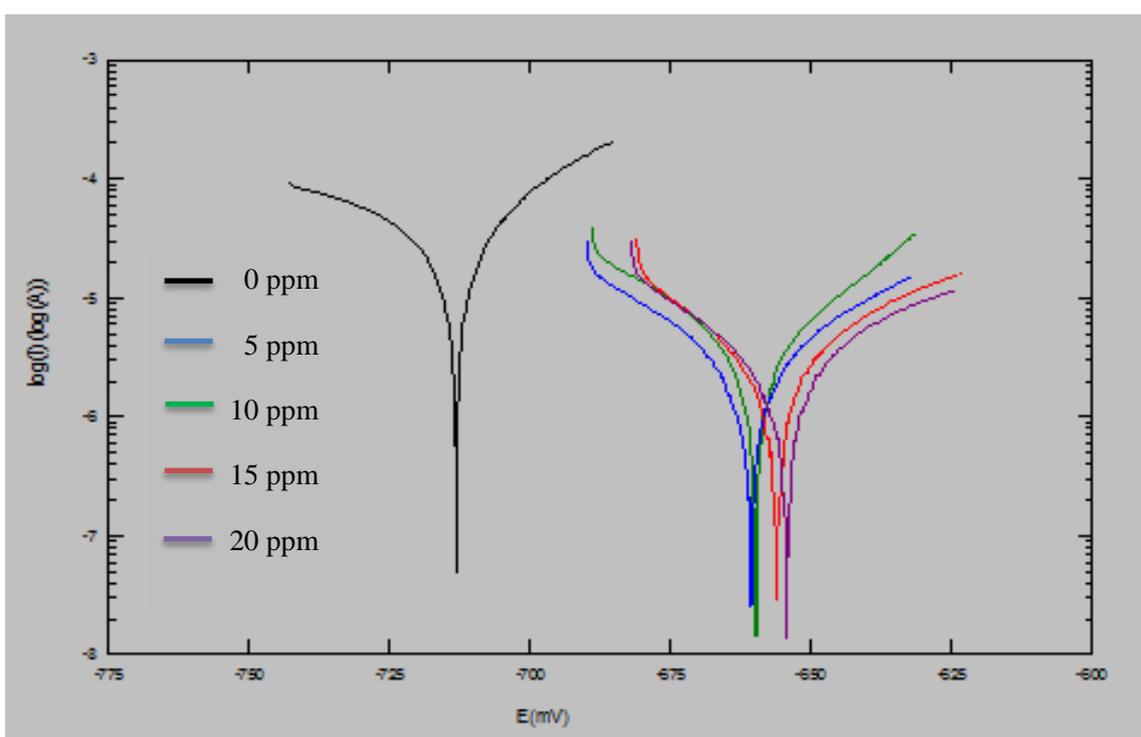


Figure III.12 : La résistance de polarisation à différentes concentrations en inhibiteur de corrosion et une injection de 200 ppm en anti-dépôt.

Chapitre III : Résultats et discussion

Les résultats obtenus, après traitement des courbes de polarisation linéaire de l'acier **API 5LX52** immergé dans les milieux aqueux en présence des autres produits de traitement à différentes concentrations sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.2 : Paramètres électrochimiques relevés des courbes de polarisation linéaire de l'acier **API 5LX52** immergé dans le milieu aqueux en présence des autres produits de traitement à différentes concentrations.

[ox.scav] en ppm	10					20				
	Rp (KΩ)	Vcor (mm/an)	Ecorr (mV/ECS)	Icorr (μA)	Eff (%)	Rp (KΩ)	Vcor (mm/an)	Ecorr (mV/ECS)	Icorr (μA)	Eff (%)
0	0,256	1,316	-715	84,15		0,256	1,316	-715	84,15	
5	1,601	0,212	-680,9	13,56	84,00	0,997	0,359	-642	21,77	74,32
10	1,837	0,184	-670,9	11,82	86,06	1,427	0,251	-640	15,19	82,06
15	1,975	0,172	-668,2	11	87,03	1,768	0,203	-636,4	12,28	85,52
20	2,165	0,156	-664,3	10,03	88,17	1,849	0,194	-634,7	11,75	86,15
[Biocide] en ppm	100					200				
	Rp (KΩ)	Vcor (mm/an)	Ecorr (mV/ECS)	Icorr (μA)	Eff (%)	Rp (KΩ)	Vcor (mm/an)	Ecorr (mV/ECS)	Icorr (μA)	Eff (%)
0	0,256	1,316	-715	84,15		0,256	1,316	-715	84,15	
5	0,784	0,457	-603	27,68	67,35	0,582	0,582	-618	37,25	56,01
10	0,924	0,388	-614	23,49	72,29	0,711	0,477	-626	30,51	63,99
15	1,067	0,336	-619	20,34	76,01	0,838	0,405	-633	25,89	69,45
20	1,133	0,316	-624	19,17	77,41	0,951	0,357	-635	22,83	73,08
[A.dépôt] en ppm	100					200				
	Rp (KΩ)	Vcor (mm/an)	Ecorr (mV/ECS)	I (μA)	Eff (%)	Rp (KΩ)	Vcor (mm/an)	Ecorr (mV/ECS)	I (μA)	Eff (%)
0	0,256	1,316	-715	84,15		0,256	1,316	-715	84,15	
5	0,51	0,703	-693,3	42,55	49,80	1,58	0,215	-660	13,74	83,80
10	1,057	0,339	-677,3	20,54	75,78	1,95	0,173	-661	11,09	86,87
15	1,486	0,241	-659,5	14,62	82,77	2,39	0,142	-657	9,087	89,29
20	2,433	0,147	-655,2	8,92	89,48	2,56	0,132	-654	8,465	90

- R_p : résistance de polarisation de l'interface métal/solution exprimée en Kohms.cm².
- V_{corr} : vitesse de corrosion de l'acier **API 5LX52** exprimée en mm/an.
- E_{corr} : potentiel de corrosion exprimé en mV/ECS.
- I_{corr} : courant de corrosion exprimée en μA .
- I.C : inhibiteur de corrosion en ppm.

Remarque : Pour les trois produits testés des études ont été déjà réalisés au laboratoire et également sur le terrain au niveau des puits d'eau et de pétrole et ont donné les concentrations que nous avons utilisées.

Le courant de corrosion relié à la résistance de polarisation, est donné par la relation Stern et Geary :

$$I_{corr} = \frac{ba * bc}{2.3(ba + bc)} * \frac{1}{R_p} \rightarrow R_p = \frac{ba * bc}{2.3(ba + bc)} * \frac{1}{I_{corr}}$$

- R_p : Résistance de polarisation linéaire.
- ba, bc : sont des coefficients de Tafel, peut être estimée à partir du tracé des droites de Tafel.

A partir de la loi de Faraday, il est alors possible de définir une relation permettant de calculer la vitesse de corrosion :

$$V_{corr} = \frac{I_{corr} * t * M}{n * F * \rho}$$

- V_{corr} : Vitesse de corrosion
- I_{corr} : Le courant de corrosion, en A.m⁻²
- t : Temps d'immersion en s
- M : Masse molaire, en g.mol⁻¹
- n : Nombre d'électrons.
- F : Constante de Faraday = 96485 C.mol⁻¹
- ρ : Masse volumique, en g.cm⁻³

Ainsi les résultats obtenus révèlent que :

- Les potentiels de corrosion se déplacent vers des valeurs positives en présence de l'inhibiteur suite à l'adsorption sur la surface de l'acier, alors notre inhibiteur a une action de type anodique.
- La résistance de polarisation augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur de corrosion pour les trois produits (oxygène scavanger, biocide et anti-dépôt), alors que le courant et la vitesse de corrosion diminuent, à cause de la formation d'un film protecteur sur la surface de l'acier.
- **Pour 100 ppm :**
On remarque que la résistance de polarisation de l'acier en présence de l'oxygène scavanger est plus élevée qu'en présence du biocide pour toutes les concentrations en inhibiteur de corrosion, alors que pour l'anti-dépôt elle est plus faible à 5 ppm (0,51 K Ω) en inhibiteur puis augmente pour atteindre à 20 ppm une valeur plus élevée que les autres produits (2,433 K Ω).
- **Pour 200 ppm :**
On remarque que pour toutes les concentrations en l'inhibiteur de corrosion la résistance de polarisation de l'acier en présence de l'anti-dépôt est plus élevée qu'en présence de l'oxygène scavanger et du biocide, ce qui indique que la couche protectrice sur la surface de l'acier en présence de l'anti-dépôt est plus résistante qu'en présence de l'oxygène scavanger et du biocide.

III. 3. Etude de la vitesse de corrosion sur l'acier API 5LX52 en présence de l'inhibiteur et des autres produits testés

On établit cette comparaison pour observer l'influence des produits testés (oxygène scavanger, biocide et anti-dépôt) sur la vitesse de corrosion.

Les figures III.13 et III. 14 représentent l'évolution de la vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur et des produits testés.

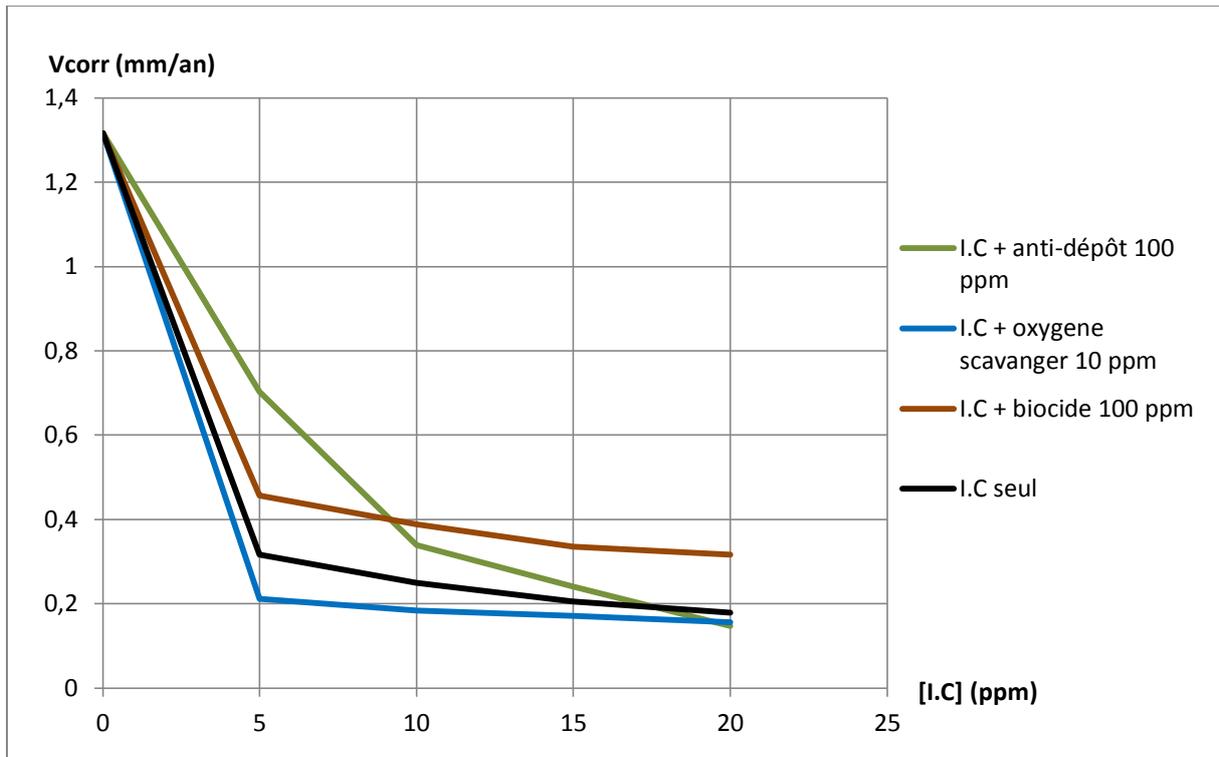


Figure III.13 : Evolution de la vitesse de corrosion en présence de 100 ppm des produits testés.

On remarque que la vitesse de corrosion est inférieure en présence de l'oxygene scavanger et qu'elle est supérieure en présence du biocide par rapport à celle de l'inhibiteur seul pour toutes les concentrations, alors qu'en présence de l'anti-dépôt la vitesse de corrosion est inférieure pour des valeurs en concentration d'inhibiteur inférieure à 17 ppm ($< 17\text{ppm}$) comparé à l'inhibiteur seul, au-delà de cette valeur elle devient inférieure à la vitesse de corrosion de l'inhibiteur.

Donc la corrosion est plus marquée en présence du biocide que de l'oxygene scavanger pour différentes concentrations.

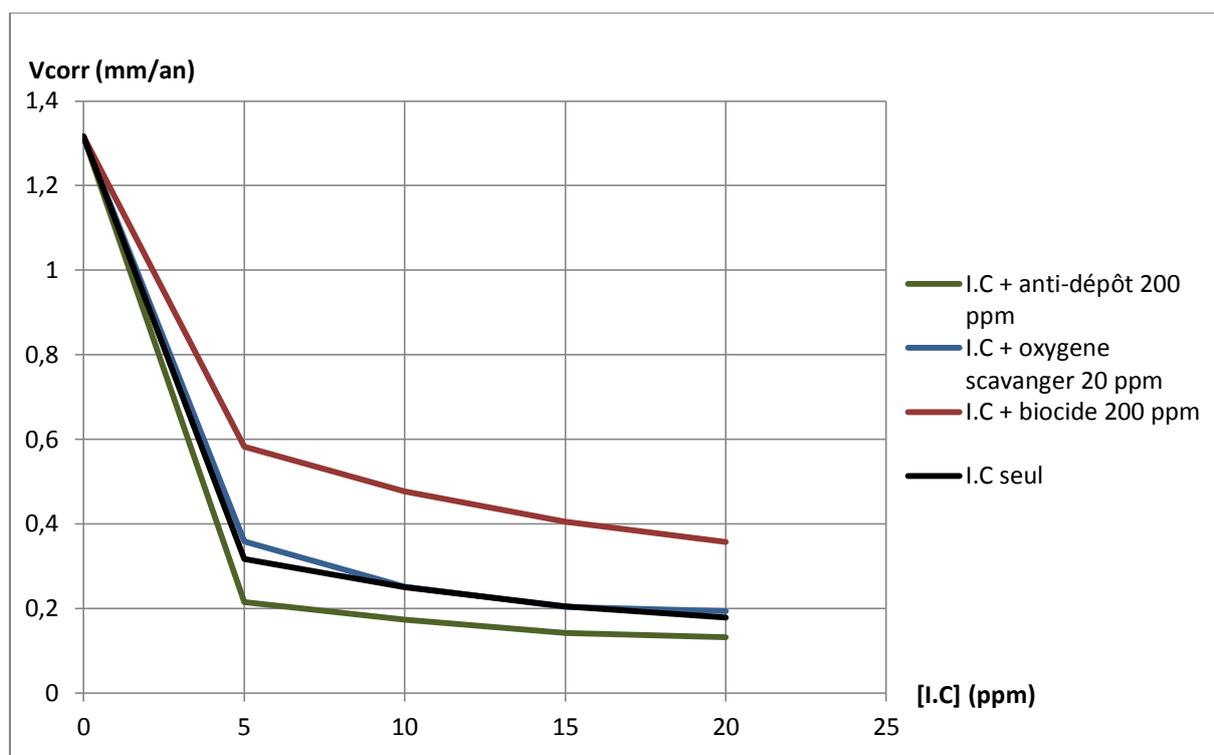


Figure III.14 : Evolution de la vitesse de corrosion en présence de 200 ppm des produits testés.

On remarque une diminution de la vitesse de corrosion avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur en présence des produits testés.

On constate que pour différentes concentrations, la corrosion est plus marquée sur la surface de l'acier en présence du biocide, par contre l'acier se corrode moins en présence de l'anti-dépôt, alors qu'en présence de l'oxygène scavanger la vitesse de corrosion ne varie par rapport à celle de l'inhibiteur seul.

III. 4. Etude de l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion en présence des autres produits

On établit cette comparaison pour observer l'influence des produits testés (oxygène scavanger, biocide et anti-dépôt) sur l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion.

Les figures III.13 et III. 14 représentent l'évolution de l'efficacité d'inhibiteur en présence de ces produits testés.

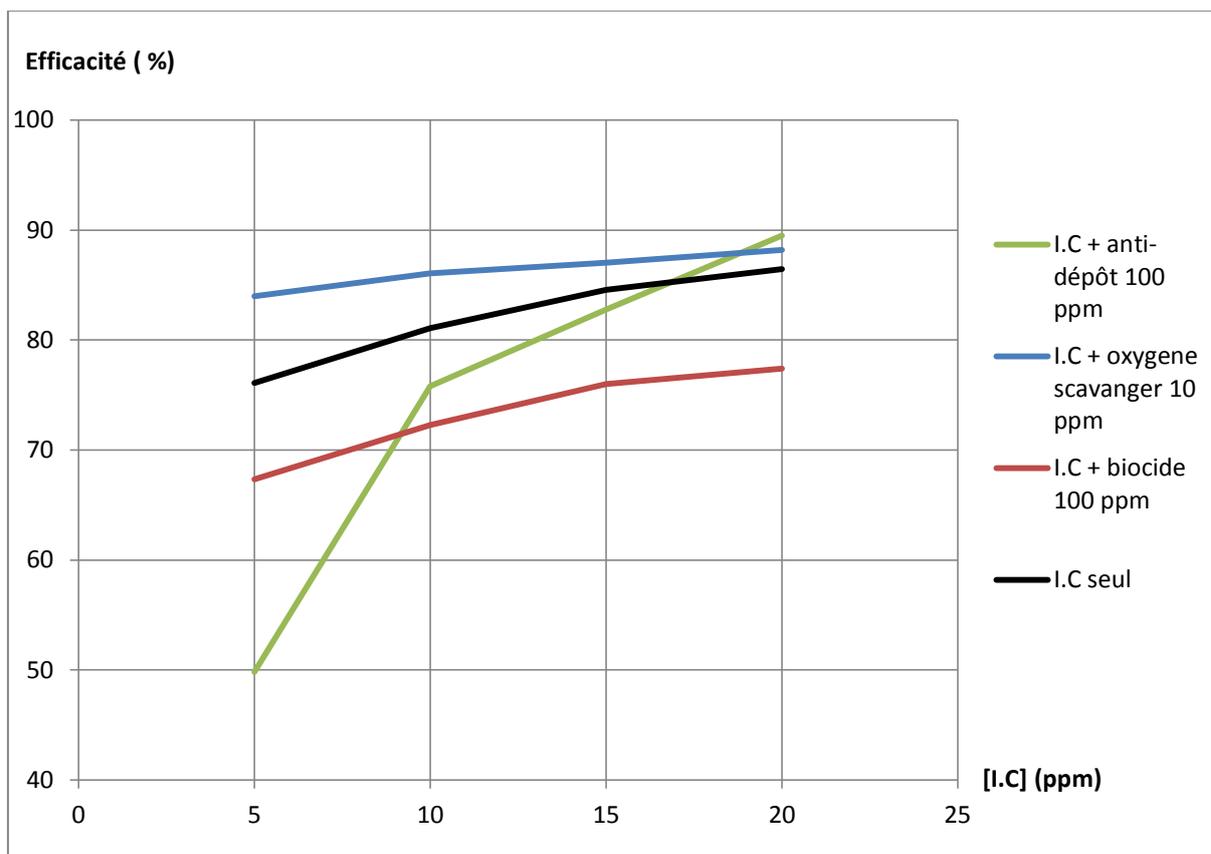


Figure III.15 : Evolution de l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion en présence de 100 ppm des produits testés.

On remarque que l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion est supérieure en présence de l'oxygene scavanger et qu'elle est inférieure en présence du biocide par rapport à celle de l'inhibiteur seul, pour toutes les concentrations en inhibiteur, alors qu'en présence de l'anti-dépôt l'efficacité est inférieure pour des valeurs en concentration d'inhibiteur inférieur à 17 ppm ($< 17\text{ppm}$) comparé à l'inhibiteur seul, au-delà de cette valeur elle dépasse l'efficacité de l'inhibiteur.

Donc l'inhibiteur de corrosion est plus efficace en présence de l'oxygene scavanger que du biocide pour différentes concentrations.

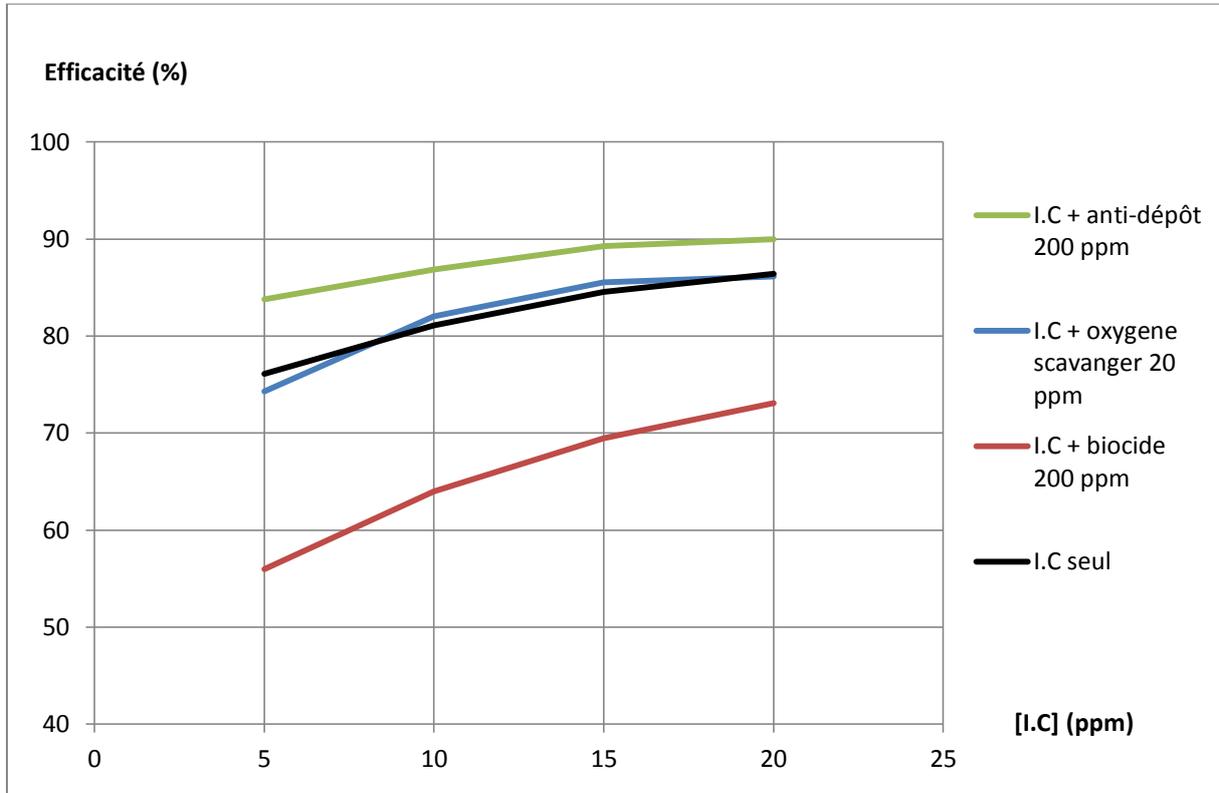
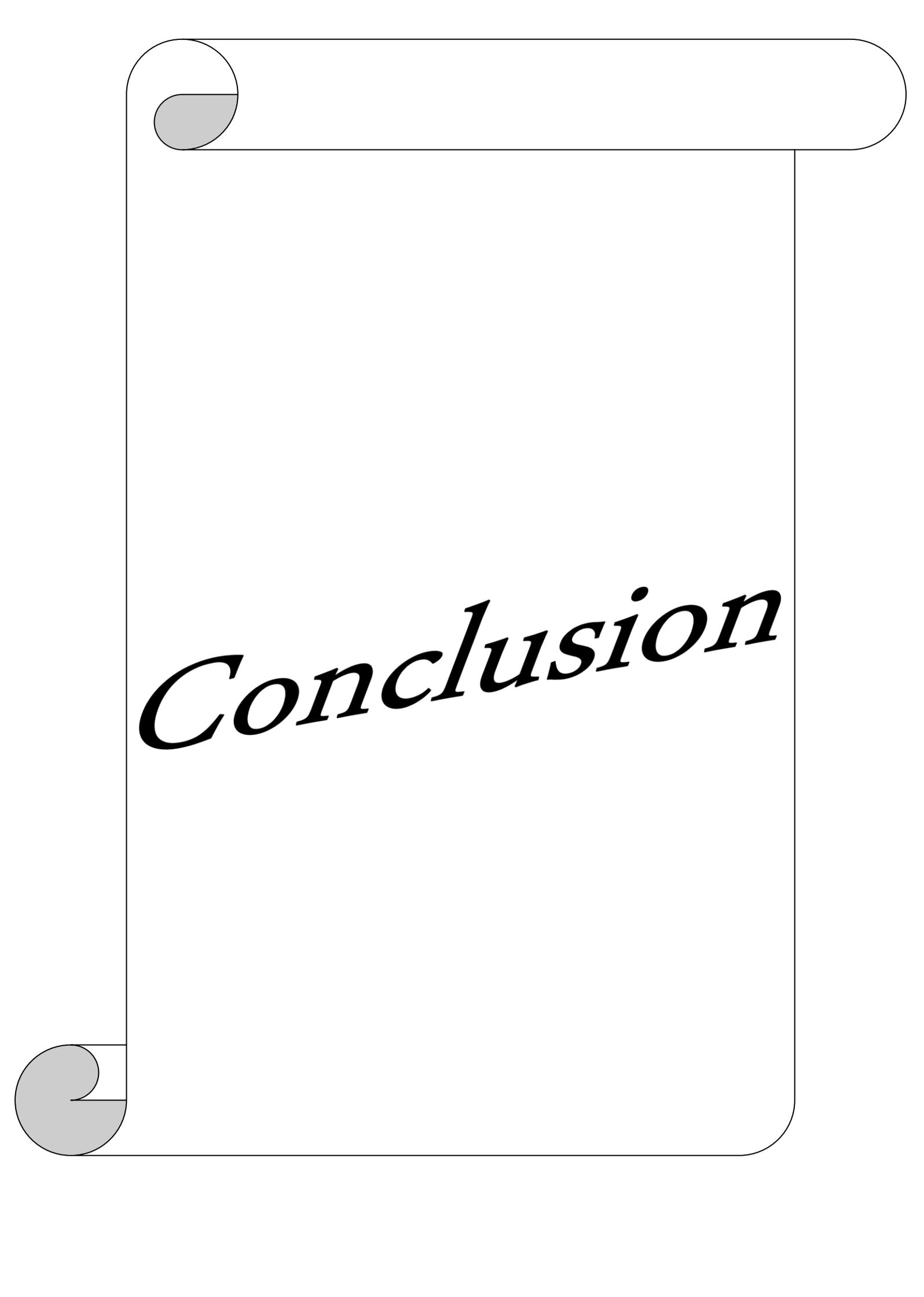


Figure III.15 : Evolution de l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion en présence de 200 ppm des produits testés.

On remarque une augmentation de l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur en présence des produits testés.

On constate que pour différentes concentrations, l'inhibiteur de corrosion est plus efficace en présence de l'anti-dépôt, par contre le biocide fait chuter l'efficacité d'une manière remarquable, alors que l'oxygene scavanger n'influe pas sur l'efficacité de l'inhibiteur.



Conclusion

Le présent travail consiste à étudier l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion (à base d'amines quaternaire) en présence de produits de traitement utilisés dans l'industrie pétrolière, oxygène scavanger, biocide et anti-dépôt, sur un acier au carbone API 5LX52 dans une d'injection d'eau.

Les travaux réalisés nous ont permis :

- De suivre le courant en fonction du potentiel de l'acier au carbone API 5LX52 dans le milieu en présence et en absence de l'inhibiteur seul, pour déterminer les paramètres électrochimiques de l'acier (R_p , V_{corr} , I_{corr} et E_{corr}) et en déduire l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion.
- De suivre le potentiel libre et le courant de l'acier au carbone API 5LX52 dans le milieu en présence de l'inhibiteur de corrosion et des autres de produits de traitement, pour déterminer les paramètres électrochimiques cités ci-dessus et en déduire l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion.

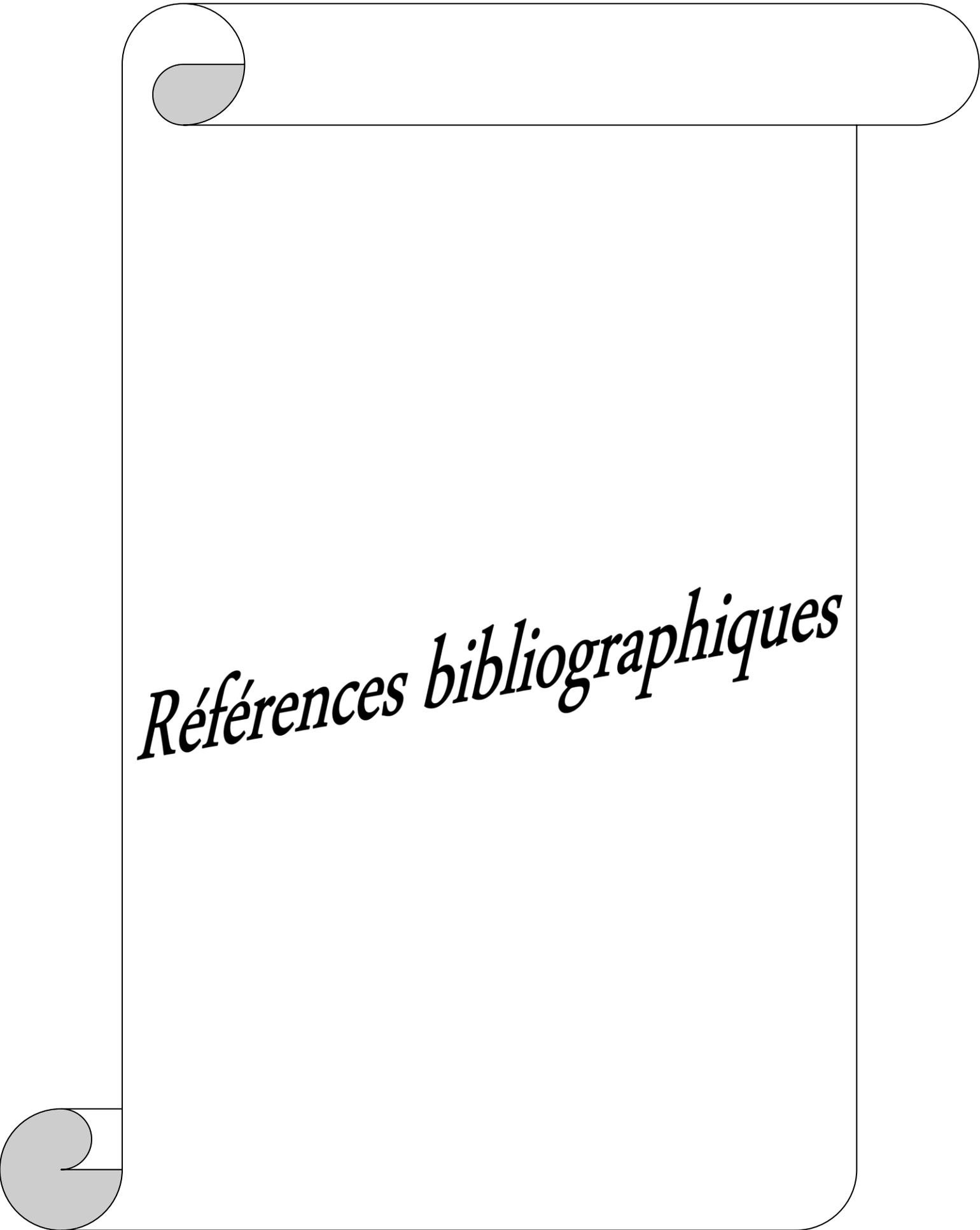
Au terme de cette étude, tests et comparaisons effectuées, nous avons abouti aux résultats suivants :

- Pour l'inhibiteur seul sans ajout de produit de traitement et pour toutes les concentrations, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs positives donc notre inhibiteur à une action de type anodique, et la résistance de polarisation (R_p) augmente suite à la formation du film protecteur sur la surface de l'acier, ce qui permet de déduire une augmentation de l'efficacité de l'inhibiteur, donc notre inhibiteur est efficace.
- En présence de l'inhibiteur et avec ajout de produits de traitement, pour toutes les concentrations, la résistance de polarisation (R_p) augmente suite à la formation du film protecteur sur la surface de l'acier.
- Pour 100 ppm des produits de traitement testés séparément et à différentes concentrations de l'inhibiteur de corrosion, notre inhibiteur est plus efficace en

présence de l'oxygene scavanger et moins efficace en présence du biocide, alors que pour l'anti-dépôt l'inhibiteur est moins efficace au-dessous de 17 ppm et plus efficace au-delà.

- Pour 200 ppm des produits de traitement testés séparément et à différentes concentrations de l'inhibiteur de corrosion, notre inhibiteur est plus efficace en présence de l'anti-dépôt et moins efficace en présence du biocide, alors que l'ajout de l'oxygene scavanger n'influe pas sur l'efficacité de l'inhibiteur.

On conclut que l'inhibiteur de corrosion utilisé n'est pas efficace en présence du biocide, un autre inhibiteur doit être utilisé. Et pour 100 ppm de l'anti-dépôt on doit utiliser une concentration supérieure à 17 ppm d'inhibiteur pour ne pas perturber l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion.



Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] S. Chikhi, Etude du comportement des produits multifonctionnels sur un acier au carbone A53 Grade B dans une eau de réinjection de la région de Rhourd El Baguel. Mémoire de master académique en science de la matière. Université M'HAMED BOUGARRA – Boumerdes – Algérie, 2017.
- [2] A. Ettaqi, A. Irhzo, R. Drissidaoudi, M. Zertoubi, « Influence de l'addition d'inhibiteurs azotés sur le comportement électrochimique et métallurgique de fontes au chrome – Nickel (pompe d'extraction) en milieu acide », Afrique science, décembre 2004.
- [3] A. Olivier comment accroître et renouveler les réserves du pétrole et de gaz ? Institut Français du Pétrole, Paris, 2005.
- [4] J. L. Duplan, L'eau dans la production de carburants, Ed Institut Français du Pétrole panorama, p 02, 2011.
- [5] A. L. de Marignan, comment augmenter le taux de récupération de pétrole dans le gisement, Ed Institut Français du Pétrole, Mai, p 02, 2005.
- [6] M. Latil, Techniques d'exploitation pétrolière, Ed Technip, 1975, Ch 3, p 45.
- [7] K. Hamadache, H. Kerrouche, Etude du comportement de deux inhibiteurs de corrosion A et B dans différents rapports de mélange par différentes techniques électrochimiques. Mémoire d'étude universitaire appliquée en chimie de laboratoire. Université M'hamed Bougarra – Boumerdes – Algérie, 2005.
- [8] N. Brinis, Application des polymères conducteurs à l'inhibition de la corrosion de l'acier, Synthèse d'inhibiteurs solubles et élaboration de revêtement auto-cicatrisants. Mémoire de Magister en Génie des procédés option génie chimique. Université A. Mira – Béjaïa – Algérie, 2009
- [9] S. Chikhi, Evolution du comportement protecteur de deux inhibiteurs de corrosion en fonction de la température dans un milieu biphasique – cas de l'unité GPL1 de CIS – Hassi-Messaoud. Projet professionnel de fin d'induction. Sonateach, Division Technologie et Développement, Laboratoire Corrosion électrochimique et métallurgie. – Algérie, 2017.
- [10] Hilaire, Biodétérioration de polymères, Edition EDP Science Paris, p 103, 1998.
- [11] J. L. Crolet et G. Beranger, Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages, M150, Technique de l'ingénieur, 2000.

Références bibliographiques

- [12] P. Boumersbach, C. Dumont, J.P. Millet, Electrochimical characterization of a corrosion inhibitor, influence of temperature on the inhibition mechanism, 20th, meeting of the electrochemical society, Quebec City (CANADA), 15-20, Mai 2005.
- [13] R.D. Kane, Experience survey on corrosion monitoring and mitigation technique for sweet well production, CLI International, INC HOUSTON TX, p 19, <http://www.corrosionsource.com/Intercorr/96>.
- [14] C. Fiaud, C. Lemaitre, N. Pébère, Corrosion et anticorrosion. Lavoisier, chapitre 13, Paris, 2002.
- [15] B. Mezhoud, Synthèse des inhibiteurs contre la corrosion des aciers, thèse de magister université de Constantine – Algérie, 2011.
- [16] K. Amel, ammonium quaternaire du platformat : synthese et application à l'inhibition de la corrosion acide d'acier, mémoire de magister. Universsité Saad Dahlab, Blida- Algerie, 2011.
- [17] A. Zaabar, Utilisation de l'extrait de la plante d'Ortie (*Urtica dioica* L.) comme inhibiteur de corrosion de l'acier dans les milieux HCl 0,5M et NaCl 3%, mémoire de magister. Université A.Mira, Bejaia, 2010.
- [18] C. Fiaud, Inhibiteurs de corrosion, M160, Technique de l'ingénieur, 2000.
- [19] F. Z. Mennad, Etude de corrosion de l'acier API5CT GradN 80 dans des puits d'injection d'eau par l'inhibiteur N-(2-aminoéthyl), mémoire de master. Université Kasdi Merbeh, Ouargla-Algerie, 2015.
- [20] H. Uhlig, Corrosion et protection, DUNOD, Paris France, 1970.
- [21] Le service et les spécialités « Prochinor » dans l'industrie pétrolière, Edition 1998, p 31 - 49.
- [22] Oilfield Wiki, <http://www.oilfieldwiki.com/wiki/Biocide>.
- [23] The Schlumberger Oilfield Glossary, <http://www.glossary.oilfield.slb.com/Terms/b/biocide.aspx>.
- [24] Contaminations des produits pétroliers par les micro-organismes, <http://www.intertek-france.com/petrole-gaz/proliferation-bacterienne>.

Références bibliographiques

[25] The Schlumberger Oilfield Glossary,

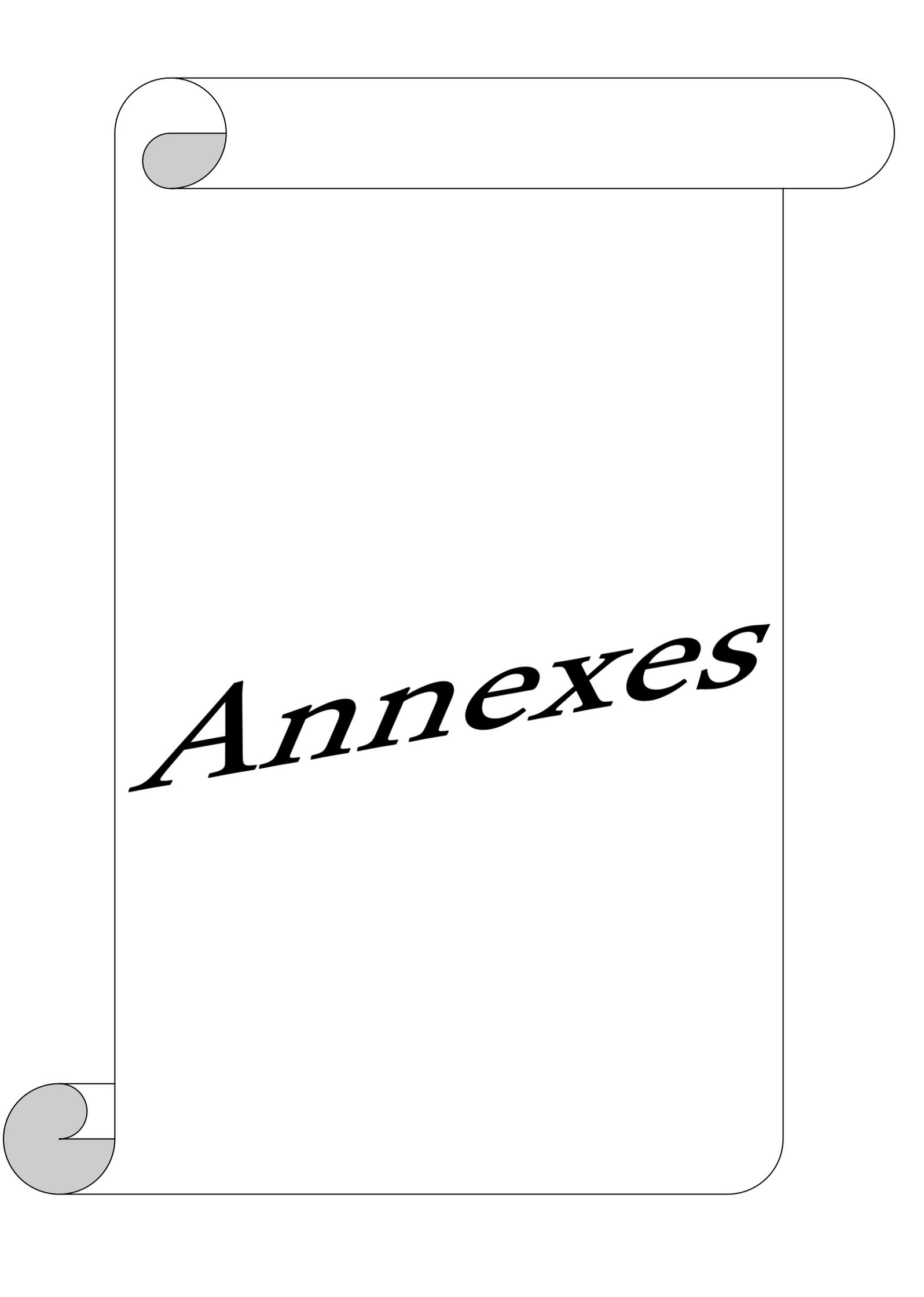
http://www.glossary.oilfield.slb.com/Terms/o/oxygen_scavenger.aspx.

[26] A. K. Malcolm, production chemicals for the oil and Gas industry, second edition, Chemical Rubber Company, p 369, 2014.

[27] Infobiotech resources, http://www.infobiotech.com.my/oxygen_scavenger.html.

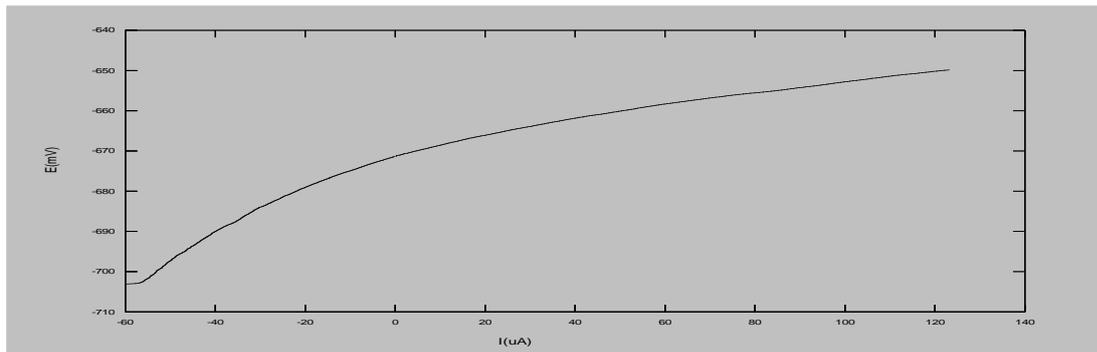
[28] M. Faustin, Etude de l'effet des alcaloïdes sur la corrosion de l'acier C38 en milieu acide chlorhydrique 1M, thèse de doctorat. Université des Antilles et de la Guyane-France, 2013.

[29] M. K. Amine, Etude théorique et expérimentale de l'effet d'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone par les dérivées de base de Schiff en milieu acide chlorhydrique, mémoire de magister. Université Abou-Bekr Belkaid, Tlemcen-Algerie, 2013.

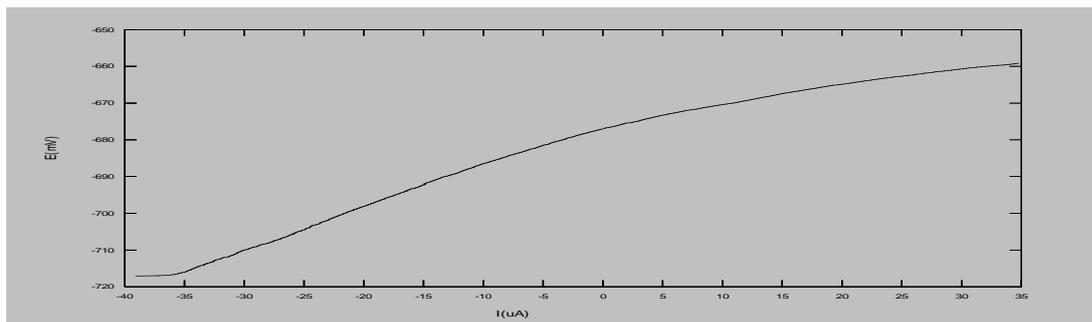


Annexes

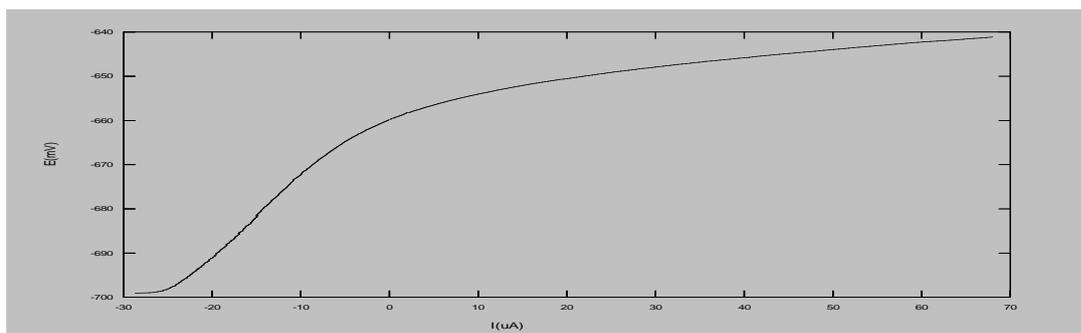
A / Les Résistances de polarisation (R_p) a différentes concentrations en inhibiteur de corrosion et une injection de 100ppm **d'anti-dépôt**.



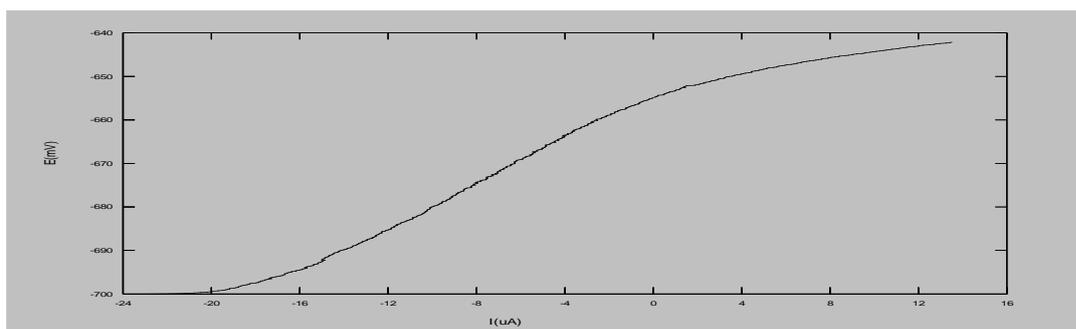
R_p à une concentration de 05 ppm en I.C +100ppm **anti-dépôt**.



R_p à une concentration de 10 ppm en I.C +100ppm **anti-dépôt**.

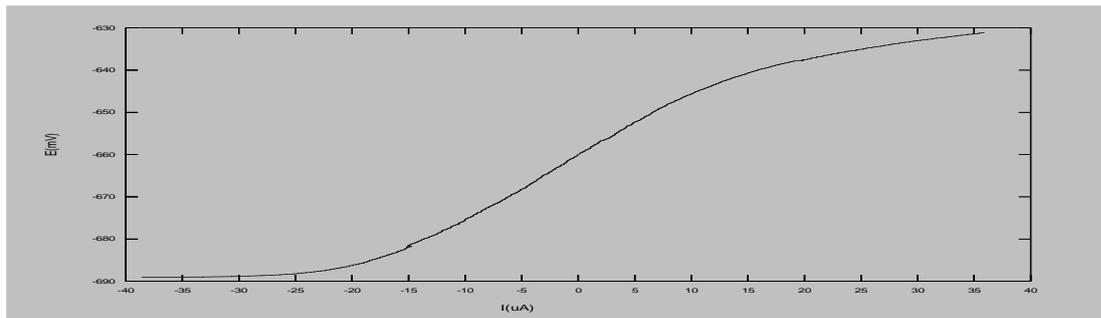


R_p à une concentration de 15 ppm en I.C +100ppm **anti-dépôt**.

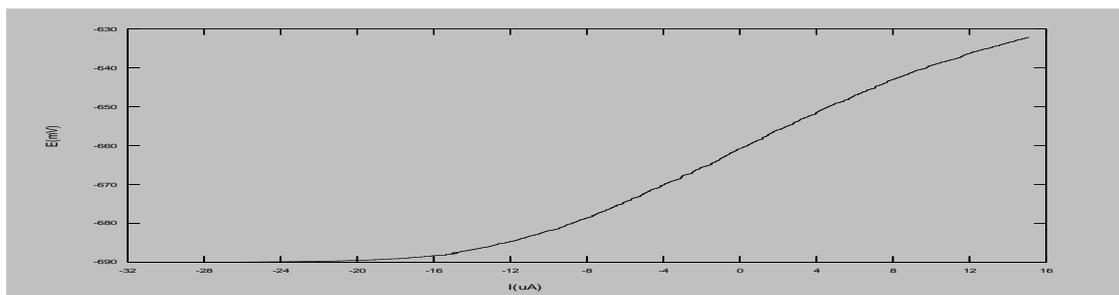


R_p à une concentration de 20 ppm en I.C +100ppm **anti-dépôt**.

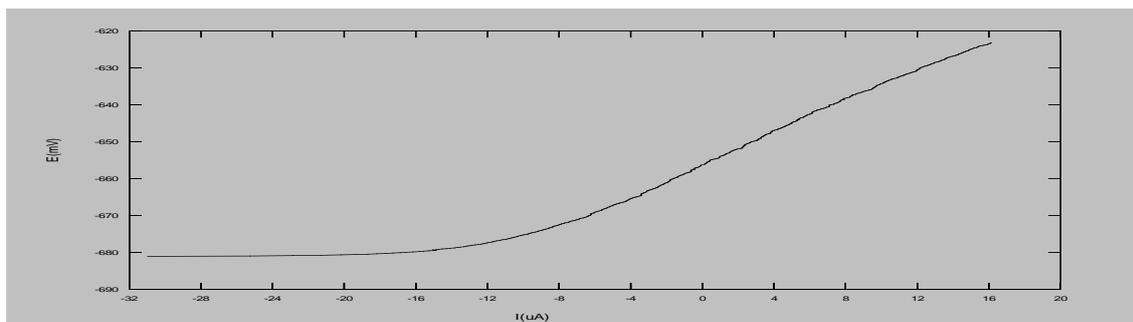
A / Les Résistances de polarisation (R_p) a différentes concentrations en inhibiteur de corrosion et une injection de 200ppm **d'anti-dépôt**.



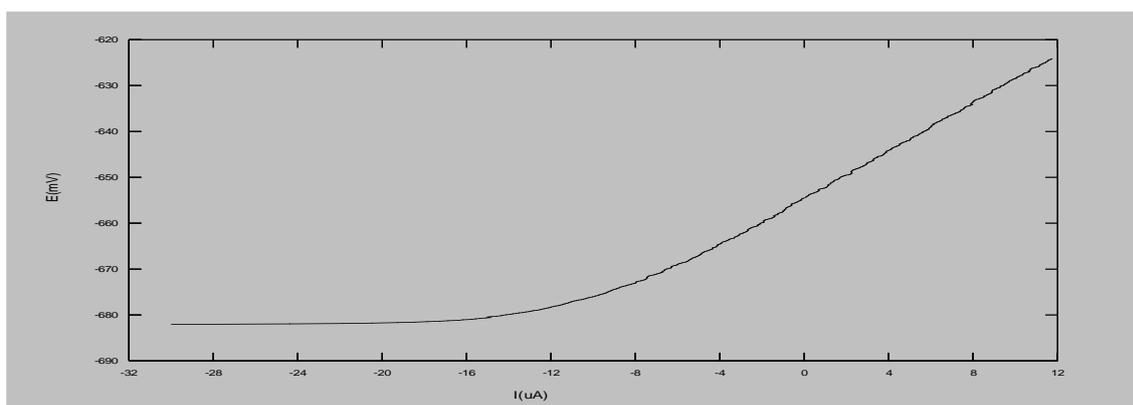
R_p à une concentration de 05 ppm en I.C +200ppm **anti-dépôt**.



R_p à une concentration de 10 ppm en I.C +200ppm **anti-dépôt**.

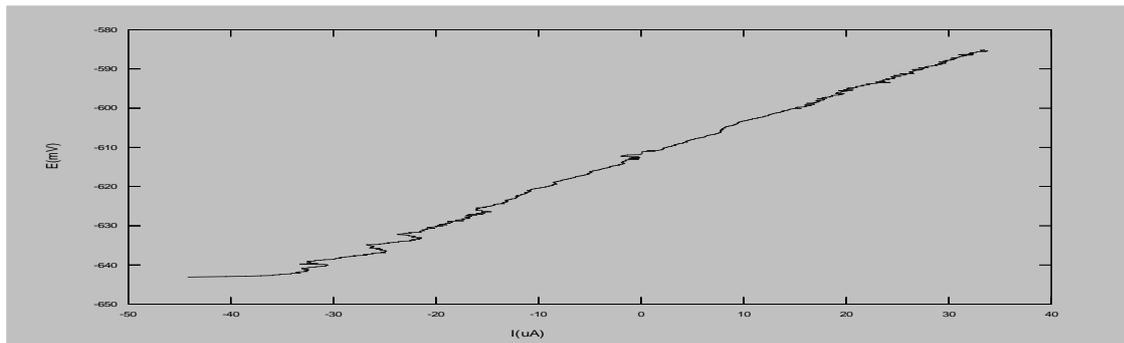


R_p à une concentration de 15 ppm en I.C +200ppm **anti-dépôt**.

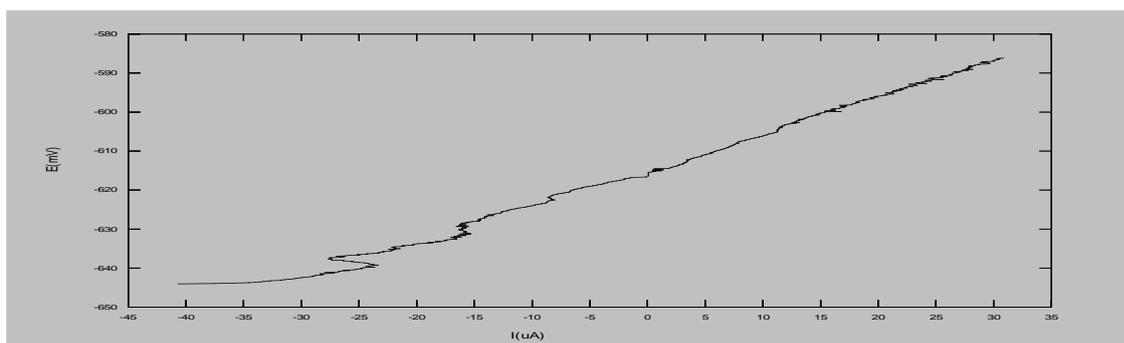


R_p à une concentration de 20 ppm en I.C +200ppm **anti-dépôt**.

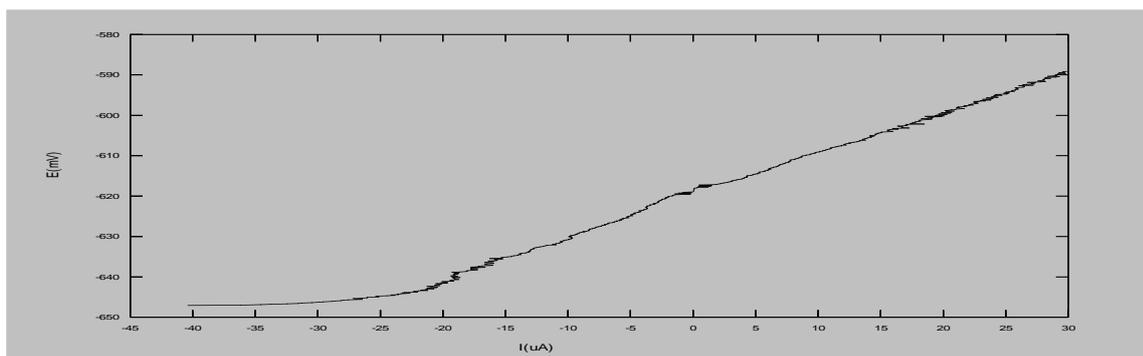
B / Les Résistances de polarisation (R_p) a différentes concentrations en inhibiteur de corrosion et une injection de 100ppm **biocide**



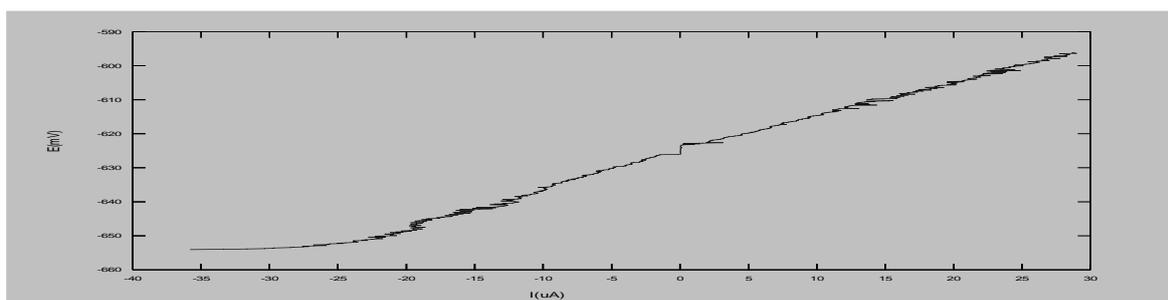
R_p à une concentration de 05 ppm en I.C +100ppm **biocide**



R_p à une concentration de 10 ppm en I.C +100ppm **biocide**

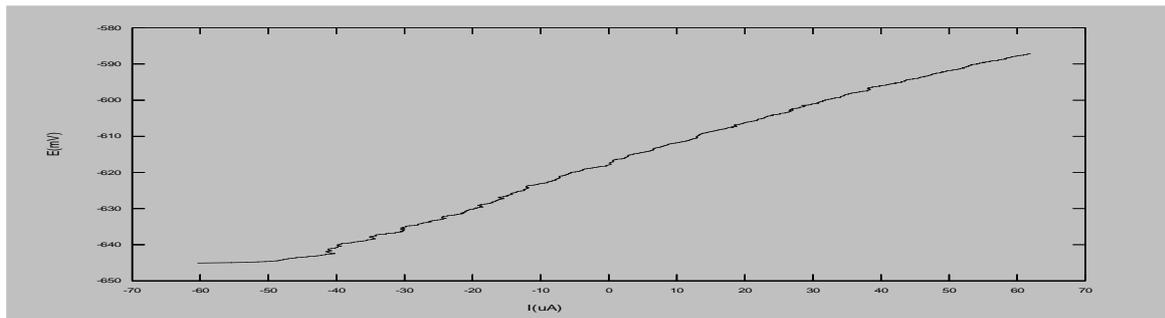


R_p à une concentration de 15 ppm en I.C +100ppm **biocide**

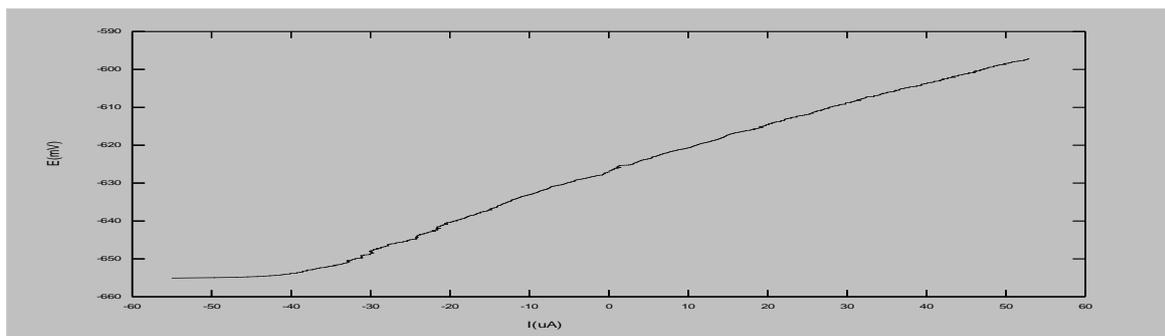


R_p à une concentration de 20 ppm en I.C +100ppm **biocide**

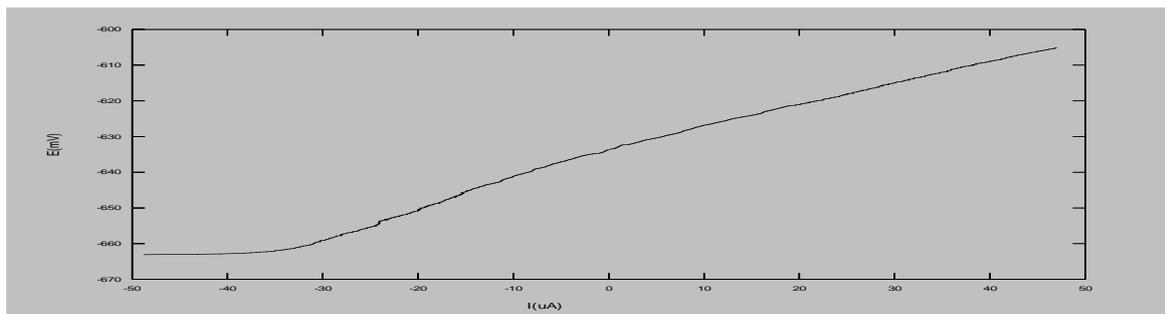
B / Les Résistances de polarisation (R_p) a différentes concentrations en inhibiteur de corrosion et une injection de 200ppm **biocide**



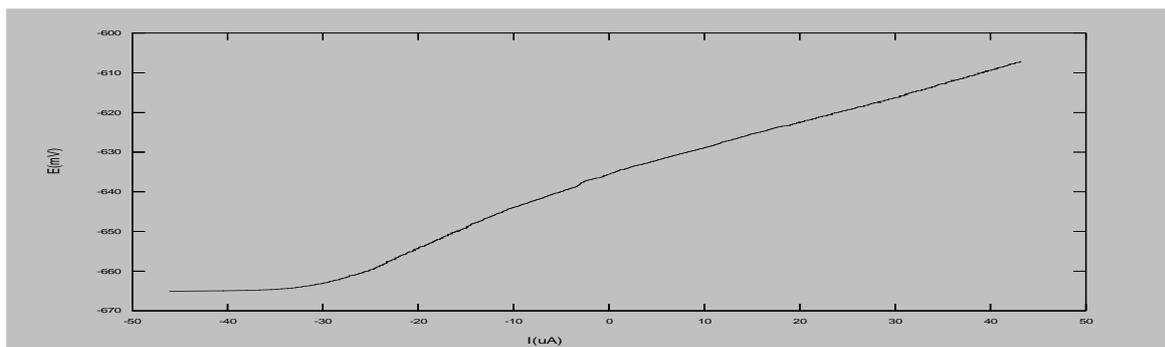
R_p à une concentration de 05 ppm en I.C +200ppm **biocide**



R_p à une concentration de 10 ppm en I.C +200ppm **biocide**

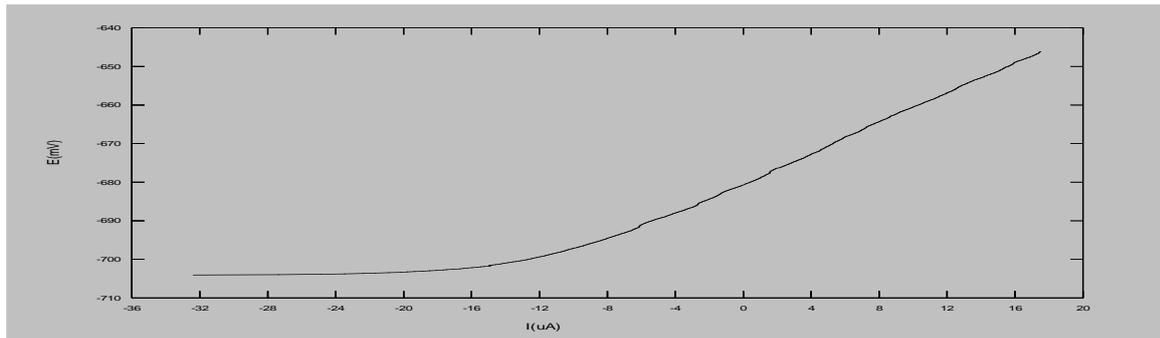


R_p à une concentration de 15 ppm en I.C +200ppm **biocide**

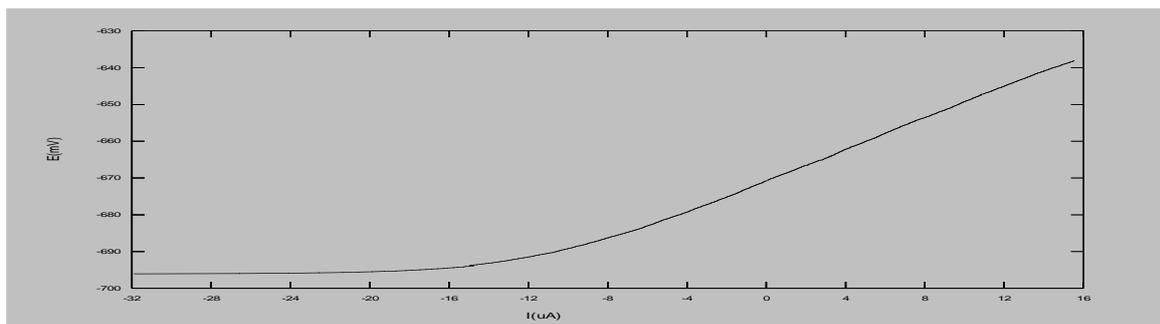


R_p à une concentration de 20 ppm en I.C +200ppm **biocide**

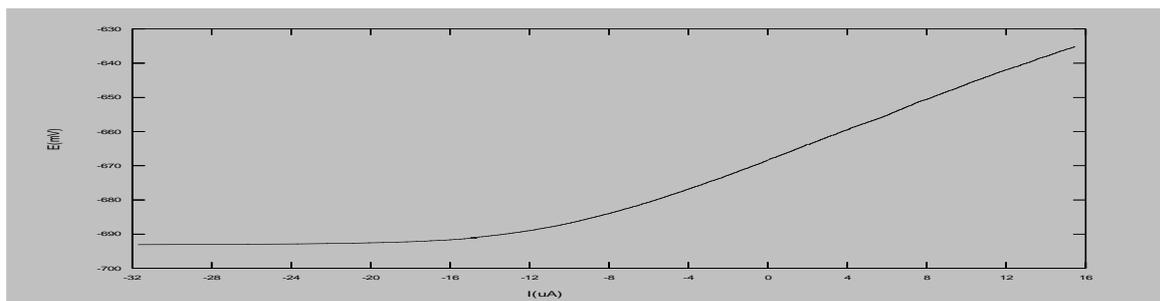
C / Les résistances de polarisation (R_p) à différentes concentrations en inhibiteur de corrosion et une injection de 10ppm oxygene scavanger.



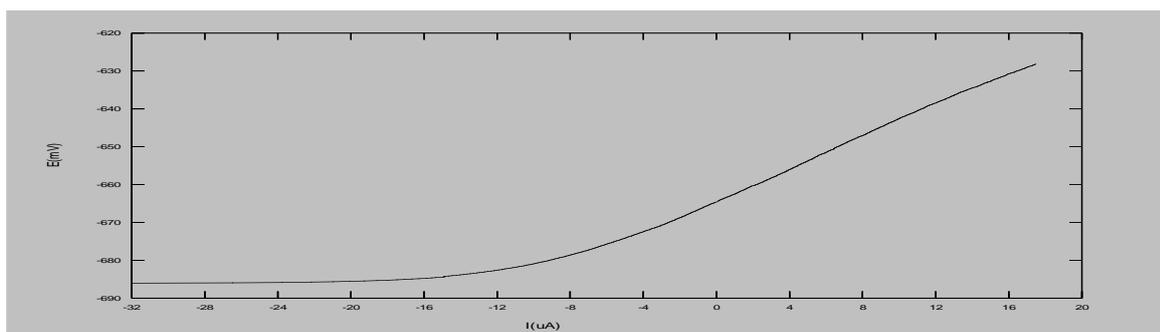
R_p à une concentration de 5 ppm en I.C +10ppm oxygene scavanger.



R_p à une concentration de 10ppm en I.C +10ppm oxygene scavanger.

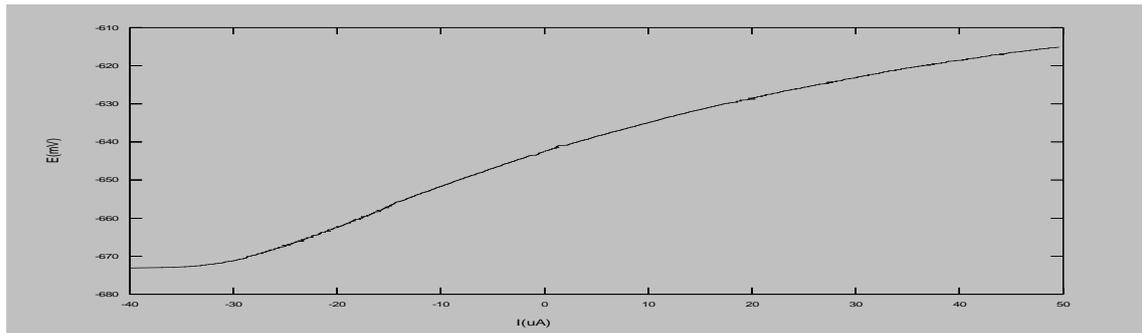


R_p à une concentration de 15 ppm en I.C +10ppm oxygene scavanger.

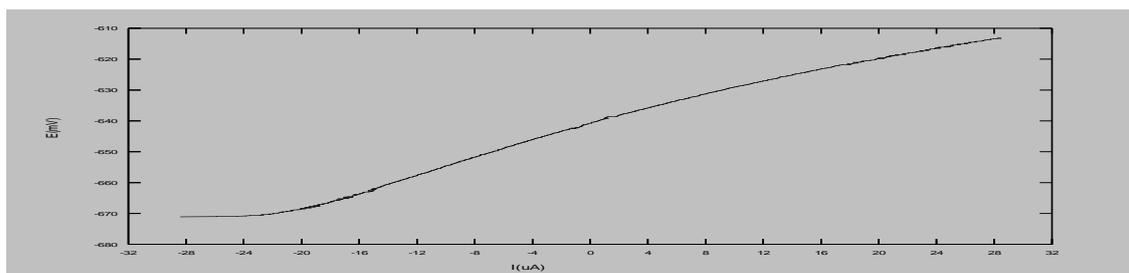


R_p à une concentration de 20 ppm en I.C +10ppm oxygene scavanger.

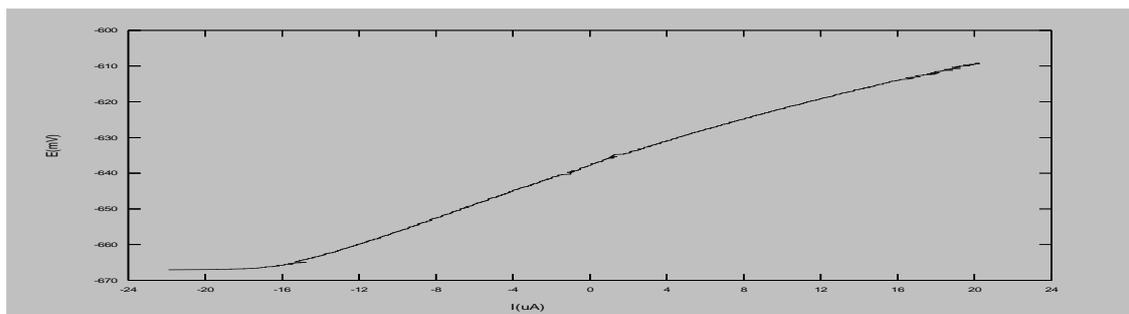
C / Les Résistances de polarisation (R_p) a différentes concentrations en inhibiteur de corrosion et une injection de 20ppm oxygene scavanger.



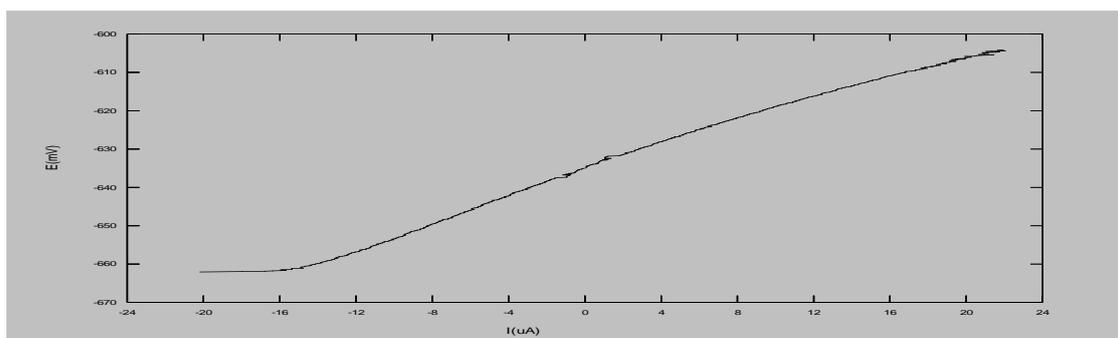
R_p à une concentration de 05 ppm en I.C +20ppm oxygene scavanger.



R_p à une concentration de 10 ppm en I.C +20ppm oxygene scavanger.



R_p à une concentration de 15 ppm en I.C +20ppm oxygene scavanger.



R_p à une concentration de 20 ppm en I.C +20ppm oxygene scavanger.

Résumé

Les équipements métalliques utilisés dans les installations pétrolières sont souvent soumis aux problèmes majeurs de corrosion. Afin de lutter contre cette dernière, on injecte des inhibiteurs qui sont des produits chimiques qui limitent la corrosion.

Le présent travail est consacré à l'étude de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion sur un échantillon d'acier au carbone prélevé au niveau d'une installation pétrolière située à Hassi Messaoud. Cette étude est réalisée en injectant en plus de l'inhibiteur d'autres produits de traitement à savoir l'oxygène scavenger, le biocide et l'anti-dépôt. Le potentiel libre et la résistance de polarisation linéaire ont été suivis en variant la concentration de l'inhibiteur et des différents produits ajoutés. Une évaluation de la résistance de polarisation, de la vitesse de corrosion et de l'efficacité de l'inhibiteur a eu lieu et cela en présence et en absence des produits de traitement et à différentes concentrations.

Les résultats obtenus révèlent que l'inhibiteur de corrosion utilisé n'est pas efficace en présence du biocide, ce qui nécessite l'utilisation d'un autre type d'inhibiteur de corrosion. En ce qui concerne l'anti dépôt, la concentration d'inhibiteur doit être supérieure à 17 ppm pour avoir une efficacité maximale. L'ajout de l'oxygène scavenger améliore l'efficacité de l'inhibiteur à 10 ppm.