



**UNIVERSITE DE OUARGLA**

N° d'ordre :  
N° de série :

**FACULTE DES SCIENCES  
ET SCIENCES DE L'INGENIEUR**

\*\*\*\*\*

**DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES**

**Mémoire**

Présenté pour l'obtention du diplôme de

**MAGISTER**

Spécialité : Chimie

Option : Chimie analytique et contrôle de l'environnement

**Par : ARBAOUI Nacer-eddine**

**Thème**

**Effet du gradient de température sur la  
vitesse de corrosion des concentriques de  
traitement des puits producteurs d'eau  
Albien**

**Soutenu publiquement le 27-11-2004**

**Devant le jury composé de :**

Mr. M. SAIDI  
Mr. J. BENBARTAL  
Mr. A. A. BEBA  
Mr. N. BOUZID  
Mr. T. LANEZ  
Mr. N. SETTOU

M. C.  
Prof.  
M. C.  
M. C.  
M. C.  
M. C.

Université de Ouargla  
Université de Laghouat  
Université de Ouargla  
Université de Ouargla  
Université de Ouargla  
Université de Ouargla

Président  
Examineur  
Examineur  
Examineur  
Rapporteur  
Co-rapporteur

**2003-2004**

## **REMRICIMENTS**

**Ce travail à été réalisé sous l'encadrement de mes chers professeurs le Docteur Touhami Lanez et le docteur Nouredine Settou à l'université de Ouargla, a qui je voudrais exprimer ma profonde gratitude pour leurs disponibilités, leurs aides et leurs conseils pour réaliser ce travail.**

**Je remercie vivement ma petite famille pour l'aide et le soutien moral pour réaliser ce travail.**

**Je tiens à remercier les membres de jury qui ont acceptés d'évaluer et de juger ce modeste travail.**

**Je tiens à remercier toutes les personnes qui pour leurs aides, leurs réflexions ou leurs remarques, ont pu contribuer à la réussite de ce modeste travail et surtout mon cher frère Mr Zattouta Zine eddine.**

**Je veux remercier tout particulièrement M<sup>elle</sup> Daghmouche Messaouda et l'équipe du laboratoire de l'électrochimie de l'université de Ouargla pour leurs aide le long des essais électrochimiques.**

**En ce qui concerne le CRD Boumerdes, je voudrais remercier Mr : Naoui Hacene, Mr Malki, Mr Belkadi et M<sup>elle</sup> Benzine Khadija qui ont bien superviser l'ensemble des méthodes d'analyses.**

**De l'université de Laghouat je tiens à remercier le docteur Halifa Bachir pour sa contribution à la réalisation des analyses par RXD.**

**Je ne voudrais pas oublier mes collègues ingénieurs de la Sonatrach Haoud-Berkaoui Mrs : Belkhiri, Kadi, Djabari, Lamnaouar, Hathat et Hosni pour leurs disponibilités sur chantier pour accomplir ce travail dans des conditions favorables.**

**Je tiens à remercie mes chers amis Atia Salem , Benkhatou Nacer eddine et toutes les étudiantes de la promotion du magister en chimie analytiques et contrôle de l'environnement de l'université de Ouargla : M<sup>elle</sup> Alloui, Rahmani, Charbi, Mokadem, Zouari, Zoubeidi, Chalhame et Mme Bensaci .....**

**N.ARBAOUI**

# SOMMAIRE

## CHAPITRE – I : Historique de la récupération assistée

1. INTRODUCTION	1
2. SYSTEME DE RECUPERATION ASSISTEE A HAOUD-BERKAOUI	6
3. HISTORIQUE DE RECUPERATION ASSISTEE A HAOUD-BERKAOUI	10

## CHAPITRE – II : Facteurs et aspects électrochimiques de la corrosion

1. INTRODUCTION A LA CORROSION	14
1.1 Les principaux agents responsable de la corrosion en production pétrolière	15
1.2 Le coût de la corrosion	16
2. LA CORROSION PAR L'EAU	17
2.1 Les facteurs physico-chimiques de l'eau	18
2.1.1 Résistivité et conductivité	18
2.1.2 Effet de la vitesse d'écoulement	18
2.1.3 Effet de la température	19
2.1.4 Influence des sels dissous	20
2.1.5 Influence de l'anhydride carbonique	21
2.1.6 Influence de l'oxygène dissous	22
2.1.6.1 Corrosion du fer dans une eau désaérée	22
2.1.6.2 Corrosion du fer dans une eau aérée	23
2.1.6.3 Influence du taux d'oxygène dissous dans l'eau sur la corrosion	24
2.2 Les facteurs bio-chimique de l'eau	25
2.2.1 Les micro organismes	26
3. NATURE ELECTROCHIMIQUE DE LA CORROSION AQUEUSE	26
3.1 Dissolution des métaux	26
3.2 Interface métal – solution	27
3.2.1 Double couche	27
3.2.2 Potentiel d'équilibre	28
3.3 Prévision des réactions électrochimiques	29
3.4 Electrodes	31
3.4.1 Electrode simple	31
3.4.2 Electrode mixte	31
4. CINETIQUES DES REACTIONS ELECTROCHIMIQUES	32
4.1 Equation de Butler – Volmer cas d'une électrode simple	33
4.2 Coefficients de Tafel	36
4.3 Droites de Tafel	37
4.4 Equation de Butler – Volmer cas d'une électrode mixte	38
4.5 Potentiel de corrosion	39
5. MESURE DE LA VITESSE DE CORROSION	40
5.1 Essais par immersion	41

5.2 Essais électrochimiques	41
5.2.1 Extrapolation des droites de Tafel	41
5.2.2 Mesure de la résistance de polarisation	42

### **CHAPITRE – III : Méthodes d’analyses et d’évaluations**

1. METHODES D’ECHANTILLONNAGES	44
1.1 Echantillon solide	44
1.2 Echantillon liquide	44
2. EVALUATION DE L’AGRESSIVITE DE L’EAU	45
3. ANALYSES DES GAZ DISSOUS	46
3.1 Le CO <sub>2</sub>	46
3.2 Le H <sub>2</sub> S	47
4. METHODE DE DIFFRACTION DES RAYONS X	47
5. THERMOMETRIE	49
5.1 Calcul thermique	51

### **CHAPITRE – IV : Résultats, Résultats discussion et Recommandations**

1. RESULTATS ET DISCUSSION DES RESULTATS	54
1.1 Examen visuel	54
1.2 Evaluation de l’agressivité de l’eau	56
1.3 Analyses des gaz dissous	57
1.4 Analyse des dépôts	58
1.5 Thermométrie	60
1.6 Etude électrochimique	62
1.6.1 Essais potentiostatiques	63
1.6.1.1 Préparation de l’électrode de travail	65
1.6.3.2 Mesures électrochimique	65
2. CONCLUSION	69
3. RECOMMANDATIONS	70
Graphes d'analyse par RXD	71
Graphes potentiostatiques	74
ANNEXE	83

# LISTE DES FIGURES

## CHAPITRE – I : Historique de la récupération assistée

- Fig-1 : Evolution de la production en pétrole en fonction du temps d'exploitation
- Fig-2 : Répartition des puits injecteurs en cas d'injection périphérique
- Fig-3 : Répartition des puits injecteurs en cas d'injection centrale avec des lignes coupe le gisement
- Fig-4 : Répartition des puits injecteurs en cas d'injection en bordure de contour du gisement
- Fig-5 : Répartition des puits injecteurs en cas d'injection en nappe triangulaire et carrée
- Fig-6 : Coupe chrono stratigraphique type de Haoud-Berkaoui
- Fig-7 : Schéma d'un puits producteur d'eau Albien
- Fig-8 : Unité de pompage d'eau de Haoud-Berkaoui
- Fig-9 : Unité de traitement chimique des puits producteur d'eau de Haoud-Berkaoui
- Fig-10 : Schéma d'un puits injecteur d'eau
- Fig-11 : Evolution de débit d'eau injecté d'un puits injecteur GLA22

## CHAPITRE – II : Facteurs et aspects électrochimiques de la corrosion

- Fig-12 : Influence de l'agitation sur la vitesse de corrosion des canalisations en acier doux, eau à 21 °C
- Fig-13 : Influence de la température sur corrosion du fer dans l'eau contenant de l'O<sub>2</sub> dissous
- Fig-14 : Solubilité de l'O<sub>2</sub> en fonction de la température sous pression atmosphérique
- Fig-15 : Influence de la concentration en NaCl sur la corrosion du fer dans les solutions aérées
- Fig-16 : Influence de la concentration en O<sub>2</sub> sur la corrosion de l'acier doux dans l'eau distillée
- Fig-17 : Figure illustrant la couche double
- Fig-18 : Diagramme de Pourbaix Fer – eau
- Fig-19 : Electrodes simple et mixte

## CHAPITRE – III : Méthodes d'analyses et d'évaluations

- Fig-20 : Production rayon X
- Fig-21 : Schéma de Principe d'un diffractomètre RXD
- Fig-22 : Profil de température le long d'un puits producteur d'eau Albien
- Fig-23 : Profil de température le long d'un puits injecteur d'eau Albien
- Fig-24 : Profil de température en fonction de débit d'eau produit d'un puits producteur d'eau Albien

## CHAPITRE – IV : Résultats, Résultats discussion et Recommandations

- Fig-25 : Photos montrant l'état des concentriques retirés du puits GLAHA2 en janvier 2004
- Fig-26 : Gradient de température le long d'un puits producteur d'eau Albien
- Fig-27 : Montage potentiostatique d'un banc d'essai pour mesures électrochimiques
- Fig-28 : Electrode de travail API 5CT Grad N80
- Fig-29 : Courbes de polarisation avec et sans gradient de température

# LISTE DES TABLEAUX

## CHAPITRE – I : Historique de la récupération assistée

Tableau I : Statistiques des interventions pour changements des concentriques des puits d'eau albien

## CHAPITRE – II : Facteurs et aspects électrochimiques de la corrosion

Tableau II : Principaux facteurs qui interviennent dans les phénomènes de corrosion

Tableau III : Potentiels normaux des électrodes métalliques / à l'électrode normale de l'H<sub>2</sub> à 25°C

Tableau IV : Potentiels normaux de quelques électrodes de référence / à l'électrode normale de l'H<sub>2</sub>

## CHAPITRE – III : Méthodes d'analyses et d'évaluations

Tableau V : Nature de l'eau en fonction de l'indice de Rayznar

## CHAPITRE – IV : Résultats, Résultats discussion et Recommandations

Tableau VI : Résultat de l'analyse de l'eau Albien du puits GLAHA2

Tableau VII : Résultat de l'évaluation de l'agressivité de l'eau du puits GLAHA2

Tableau VIII : Résultat des analyses des gaz dissous dans l'eau du puits GLAHA2

Tableau IX : Résultat d'analyse par RXD des dépôts récupérés des concentriques de GLAHA2

Tableau X : Résultat d'analyse élémentaire des dépôts récupérés des concentriques de GLAHA2

Tableau XI : Résultat de validation du logiciel ECLAM par PERFORM III

Tableau XII : Conditions d'écoulement en fonction de débit d'eau produit et inhibiteur injecté

Tableau XIII : Gradient de température le long du puits GLAHA2

Tableau XIV : Composition chimique de l'acier API5CT Grad N80

Tableau XV : Densité de courant en fonction du gradient de température

Tableau XVI : Effet de traitement actuel sur le gradient de température

# 1. INTRODUCTION

Les méthodes classiques de production primaire des gisements de pétrole brut ne permettent pas, le plus souvent, d'extraire plus de 30% du volume brut du pétrole en place par drainage naturel, car les mécanismes de drainages des puits sont liés à la perméabilité du milieu poreux qui contient le pétrole, et les caractéristiques physico-chimiques des fluides et des roches où ils se trouvent ( viscosité, tension inter - faciale...) [ 1 ].

Les systèmes rationnels d'exploitation des gisements prévient les taux maximum de récupération de pétrole du sous – sol pour un minimum de dépenses.

On distingue les taux de récupération final et courant de pétrole. Le taux final se détermine par le rapport du volume des réserves extraites à celui des réserves actives initiales, tandis que le taux courant est le rapport de la production cumulée aux réserves actives initiales du gisement. Ces taux de récupération dépendent généralement du degré de déplacement du pétrole de la couche et du rapport du volume de gisement mis en exploitation à celui du gisement tout entier [ 2 ].

Le facteur qui limite la récupération du pétrole est la diminution de la pression des fluides contenus dans le gisement au fur et à mesure de leur soutirage et pour palier à cette situation critique, plusieurs travaux de recherche ont été entrepris afin d'améliorer la récupération finale des gisements, c'est à dire pour produire, à partir d'un gisement donné, une quantité de pétrole plus importante, dans des conditions économiques satisfaisant les règles du marché sous le vocable " récupération optimisée du pétrole ".

C'est pourquoi on fait appel à des moyens de récupération , qui donnent accès à des nouvelles quantités de pétrole supplémentaires à produire [ 1 ].

La nature de pétrole, les dimensions et la forme des gisement définissent l'application du système d'action sur la couche productrice ainsi que le choix de la technique à utiliser [ 2 ].

La mise en œuvre des techniques de récupérations, peuvent s'effectuer :

A - pour un pétrole brut léger :

- Par l'injection de fluide dans le gisement. Les fluides injectés peuvent être de différentes nature, suivant les gisements et suivant leur disponibilité (eau, gaz naturel, fumée...). Cette injection demande le forage des puits supplémentaires qui peuvent être situés à la périphérie ou au sein du gisement. Les fluides les plus utilisés pour ce genre d'injection sont l'eau et le gaz.
- Par l'utilisation des moyens artificiels de relevage qui compte deux grandes familles :

le pompage et le gaz lift . Le pompage rassemble une grande variété de technologies des pompes (pompes à balanciers, pompes à moteur hydraulique immergé, pompes à moteur électrique immergé) qui dépendent des caractéristiques du pétrole brut produit et du débit potentiel du puits. Le gaz lift consiste à alléger le poids de la colonne de fluide contenue dans le tubing en y injectant du gaz, par l'espace annulaire, au moyen d'un système de vannes spécifiques, judicieusement positionnées. Ce type de récupération est appelée récupération assistée secondaire [ 2 ].

B - pour un pétrole brut lourd :

La méthode de récupération pour un pétrole très visqueux, s'effectue généralement par action sur les propriétés physico – chimiques de pétrole afin de diminuer la relation entre la viscosité de pétrole et celle de l'eau du gisement par :

- La diminution de la viscosité du pétrole par augmentation de sa température in situ, soit par injection de vapeur chaude, soit par combustion au moyen d'un réchauffeur électrique ou l'air chaud.
- La diminution de la tension inter - faciale entre le pétrole et l'eau, par l'injection de microémulsion (mélange ternaire de pétrole, d'eau et d'une solution alcoolique de tensioactifs).

Ce type de récupération est appelée récupération assistée tertiaire ou améliorée [ 2 ].

Quelle que soit la technique retenue, la décision est prise en fonction de la configuration du gisement, des caractéristiques physico-chimiques du pétrole et en fonction du coût de l'opération. Pour les nouveaux champs pétroliers ( fig.1 ) , l'ordre logique de récupération consiste :

- à produire par drainage naturel dans un premier temps
- à opter pour la pompe de fond de puits ou l'injection, lorsque la productivité commence à décliner.

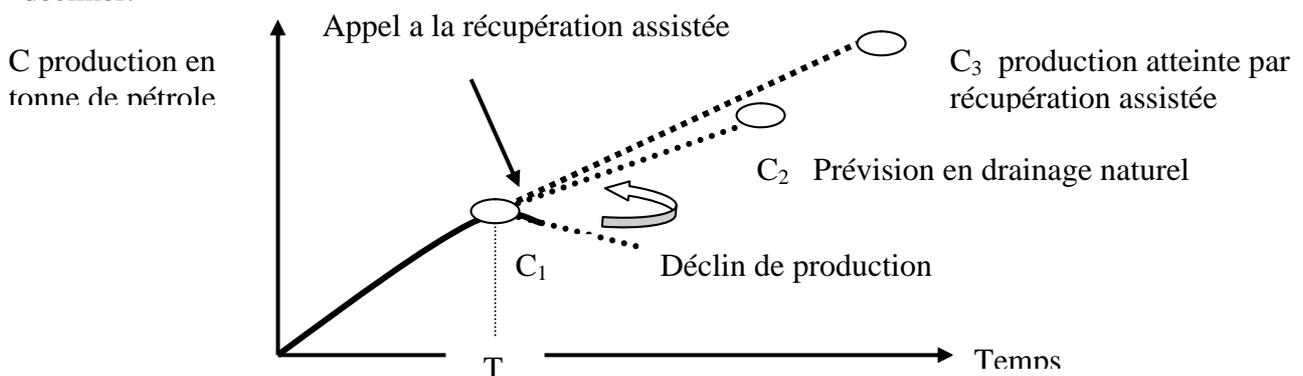


Fig-1 : Evolution de la production en fonction du temps d'exploitation

Dans le cas de la figure –1, on a supposé que l'on avait produit par drainage naturel jusqu' à l'époque T, et que à partir de cet époque nous avons constaté que les prévisions de production ne sont pas atteintes, donc on doit procéder à la mise en œuvre de l'un des procédés de récupération assistée [ 3 ].

La plus part des gisements à grande réserves de pétrole sont exploités avec injection d'eau dans la couche qui a pour but d'augmenter et d'améliorer la récupération par le maintien de pression du gisement.

L'injection d'eau (water flood) c'est le procédé le plus ancien (fin du XIX<sup>ième</sup> siècle), et le plus employé, peut s'effectuer au – delà ou en bordure du contour de la couche pétrolifère ou bien directement dans les gisement de pétrole.

En conséquence on distingue l'injection d'eau périphérique et l'injection d'eau centrale [ 2 ].

➤ Système d'exploitation avec injection d'eau périphérique :

La condition essentielle d'exploitation avec injection d'eau périphérique est l'existence d'une bonne liaison hydrodynamique entre les parties pétrolifère et aquifère de la couche sur le contour du gisement. Habituellement ce type d'exploitation est utilisé pour les gisements de pétrole à régime à expansion hydrodynamique.

Les puits d'exploitation avec ce système sont implantés suivant des lignes le long du contour interne de la zone à pétrole ( fig.2 ).

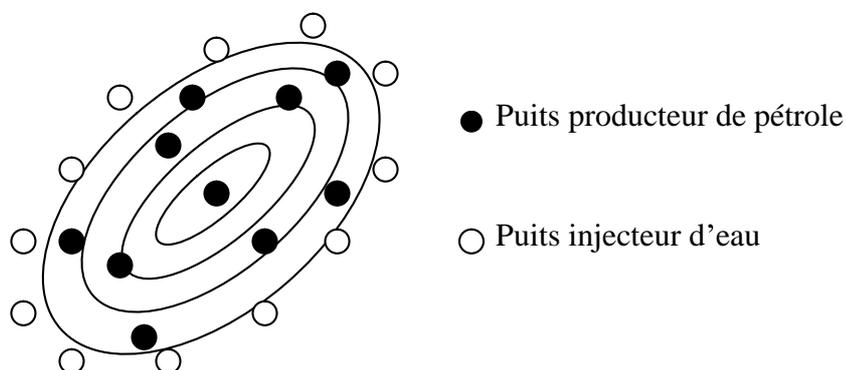


Fig-2 : Répartition des puits injecteurs en cas d'injection périphérique

➤ Système d'exploitation avec injection d'eau centrale :

L'injection d'eau centrale comprend l'injection suivant des lignes de puits coupant le gisement, l'injection en bordure et en nappe.

- L'injection d'eau dans les puits coupant le gisement par des lignes est utilisée pour l'exploitation de très grands gisement de pétrole.

Dans ce cas les puits d'injection divisent les grands gisements de pétrole en champs d'exploitation ( fig.3 ).

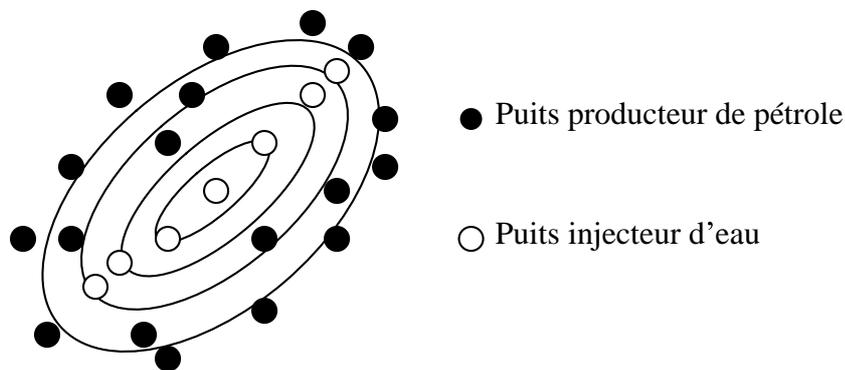


Fig-3 : Répartition des puits injecteurs en cas d'injection centrale avec des lignes coupant le gisement

- L'injection en bordure est utilisée pour des gisements relativement petits où la liaison entre les parties aquifère et pétrolifère de la couche est insuffisante. Ce type d'injection a un effet important dans le cas où les puits d'injection sont implantés dans la zone de bonne roche magasin de la partie pétrolifère de la couche le long du contour de la zone à pétrole ( fig.4 ).

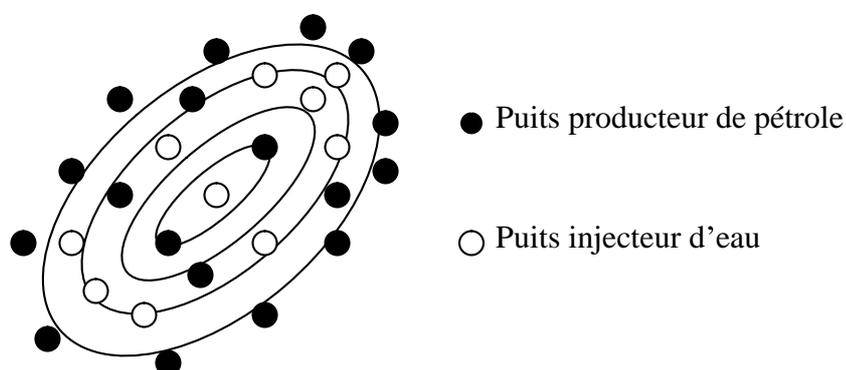


Fig-4 : Répartition des puits injecteurs en cas d'injection en bordure du contour du gisement

- L'injection en nappe est utilisée pour les gisements de pétrole associés aux couches, se caractérisant par une forte hétérogénéité. En cas d'injection en nappe les puits sont implantés suivant des mailles triangulaires ou carrées ( fig.5 ).

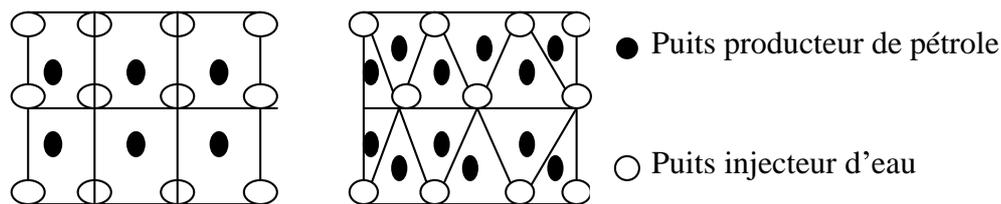


Fig-5 : Répartition des puits injecteurs en cas d'injection en nappe triangulaire et carrée

Pour réaliser un moyen de récupération assistée par injection d'eau il faut avoir [ 3 ] :

- Un approvisionnement en eau suffisant en quantité, qualité et régularité ;
- Des installations de pompes ;
- Des installations de traitement d'eau (O<sub>2</sub>, bactéries, ...) ;
- Les moyens de contrôle de l'injection par suivi de l'indice d'injectivité des puits injecteurs.

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

- ❑ Sa disponibilité en volume suffisant ;
- ❑ Son efficacité de balayage ;
- ❑ Son faible coût.

Mais son utilisation doit satisfaire aux exigences suivantes :

- ❑ L'eau ne doit pas corroder les installations,
- ❑ les produits de corrosion par l'eau ne doivent pas colmater les installations et les perforations des puits injecteurs,
- ❑ l'eau doit être compatible avec l'eau du gisement.

Dans le domaine de récupération assistée par injection d'eau, on peut distinguer trois types de sources d'eau :

A- Les eaux de surface (mer, lac, rivière, ...) :

Elles offrent l'avantage d'être disponibles facilement et à des débits élevés, mais ont les inconvénients graves suivants :

- elles sont saturées en oxygène, donc corrosives,
- elles sont généralement chargées en matières en suspension.

B- Nappes d'eau de faible profondeur (à quelques dizaines de mètres) :

Il s'agit de la nappe phréatique, qui présente les avantages suivants :

- teneur en oxygène faible à nulle,
- teneur en matière en suspension généralement faible.

On peut néanmoins trouver les inconvénients suivants :

- possibilité d'entraînement de sable,
- présence de composés du fer gênants (hydroxyde ferreux),
- Possibilité de bactéries du fer,
- Présence de H<sub>2</sub>S ou CO<sub>2</sub> dissous.

C- Aquifères régionaux (profondeur en centaines, voire milliers de mètres) :

Cette source d'eau est généralement la plus utilisée et la meilleure pour les avantages suivants :

- teneur en oxygène quasi – nulle,
- teneur en matière en suspension très faible ( hormis entraînement éventuel d'argile).

Les inconvénients peuvent être dus à la présence de :

- composés du fer susceptibles de précipiter,
- bactéries ( réductrices de sulfates, du fer),
- les gaz dissous H<sub>2</sub>S ou CO<sub>2</sub>,
- incompatibilité avec d'autres eaux suivant la nature des sels contenus.

## **2. SYSTEME DE RECUPERATION ASSISTEE A HAUD-BERKAOUI**

La direction régionale de Haoud-Berkaoui ( lieu de notre étude), est située à 100 km à l'ouest de Hassi-Messaoud, à 30 km au sud-ouest de la ville de Ouargla et à 770 km au sud-est d'Alger.

Le gisement de Haoud-Berkaoui a été découvert en mars 1965 par la société CFPA ( compagnie française de pétrole Algérie ). Sa mise en production a eu lieu en janvier 1967 avec une réserve importante en pétrole. La profondeur moyenne du gisement est de l'ordre de 3550 m [ 4 ] .

La région de Haoud-Berkaoui se compose de trois champs producteurs de pétrole brut : champ de Haoud-Berkaoui, Benkahla et Guellala.

La récupération de pétrole au niveau de cette gisement de nature hétérogène, de dimension moyen est assistée par l'injection d'eau depuis 1978, pour améliorer la production par :

- Le maintien de pression, pour assister l'aquifère naturel insuffisant,
- l'amélioration du balayage des zones productrices.

L'aquifère exploité actuellement à Haoud-Berkaoui est la nappe Albienne ( fig.6 ), qui se trouve à une profondeur de 1000 à 1300 m, ayant les caractéristiques suivantes [ 5 ] :

- C'est une nappe fossile et profonde ( teneur en oxygène nulle ),
- s'étend sur une superficie de 600 000 km<sup>2</sup>,
- la capacité de réservoir est de l'ordre de 50000 milliards de m<sup>3</sup>,
- la hauteur totale moyenne de la nappe est de 450 m,
- présente une large utilisation dans le domaine pétrolier

( lavage des puits salés , eau de refroidissement dans les procédés de séparation et traitement du gaz et de pétrole...),

- la pression de la nappe est de l'ordre de 137 bars à 1000 m,
- la température de fond est de 60 °C à 1300m,
- la salinité moyenne est de 0.6 à 2 g/l.

Ae T E R T I A I R E	Prof Moyenne		Etaae	Stratigr.	Lithologie	Epaisseur	
	Mio-Pliocène						
C R E T A C E	SENONIE	6	S. Carbonat		Gres et Arailles	0 à 60m	
		S. Anhydritique	S. Salifer		Calcaire	0 à 700m	
					Anhydrite dolomie et sel massif		
	I N F E R I E U R	SU	75	Turonie		calcaire	
			Cenomanie		araille		
		97	Albien		Gres fin à moy. à intercal d'ara. brun-rou et sable or à la base	300 à 900m	
			142	Apie		Dolomie et marne	10 à 30 m
			144	Barremie		Sable fin à très grossier passée de dolomie. calc marne	600 à 1300m
	J U R A S S I Q U E	S U P	196	Neocomie		Gres fin à moyen .passée d'araille et de	
			MALM		Araille silteuse à de dolomie. de calcaire marne		
L I A S		M O Y	220	Doaer		Araille	120
			245	Doaer		Anhyd. et Anhydrite intcl. de dolomie et	
		(Anhydritique Massiv		Sel massif I			
		Horizon		Araille			
		Sel		Sel massif p. ara. plastique	700 à 900m		
		Sel Massif II		Sel massif incolore à rose			
		Arailles		Ara. plastique			
		s		calcaire			
T R I A S	A R G I L O - T R I A	336	Araillo- araille		Sel		
		T		Araille			
		T		Gres fin araillo-silteux			
		Andesite		Gres	100 à 250m		
		Serie Infer		Gres fin à moyen			
GOTHLANDIE		360			Araille gres fin à moyen .	300 à 900m	

Fig-6 : Coupe chrono stratigraphique Type de Haoud-Berkaoui

Le dispositif de maintien de pression par injection d'eau se compose de [ 6 ] :

➤ Des puits sources :

les puits sources sont des puits producteurs d'eau Albien, forés à une profondeur de 1000 à 1300 m avec une complétion composée ( fig.7 ) :

- d'un tubing de production de diamètre 7 pouces de nuance API5CT Grad N80 avec une longueur de 1123 m,
- d'une garniture de traitement composée de concentriques de diamètre 1.660 pouces,
- d'une crépine placée au fond pour retenir les entraînements du sable.

Le coût global d'un puits producteur d'eau est de 116.4 millions de dinars Algérien (forage + équipements) par puits.

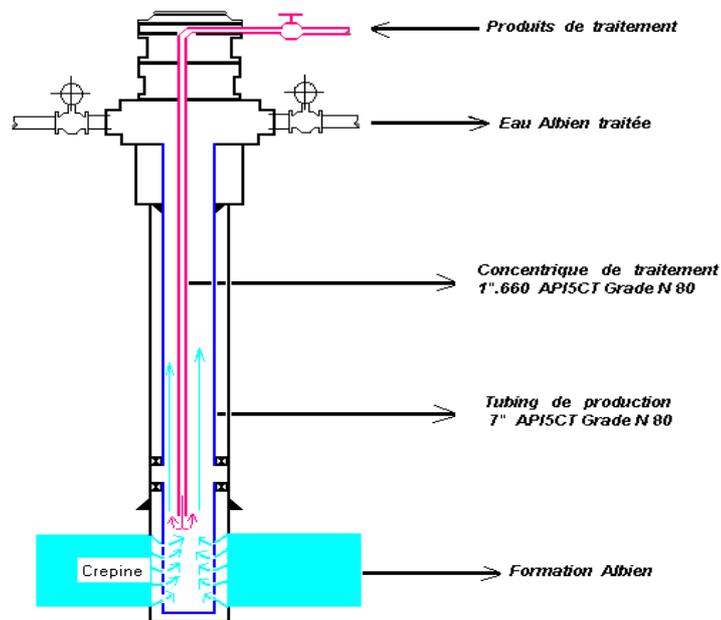


Fig-7 : Schéma d'un puits producteur d'eau Albien

➤ Unité de pompage d'eau ( fig.8 ) :

L'alimentation de l'unité de pompage est assurée par l'eau provenant des 15 puits sources d'eau Albien de la région, à une pression de 14.5 bars et un débit de 6000 m<sup>3</sup>/j. L'eau passe dans un collecteur principal pour y subir plusieurs opérations (filtration, traitement chimique).

L'eau filtrée est expédiée vers les puits injecteurs à une pression de 142 bars, afin de maintenir la pression de gisement.

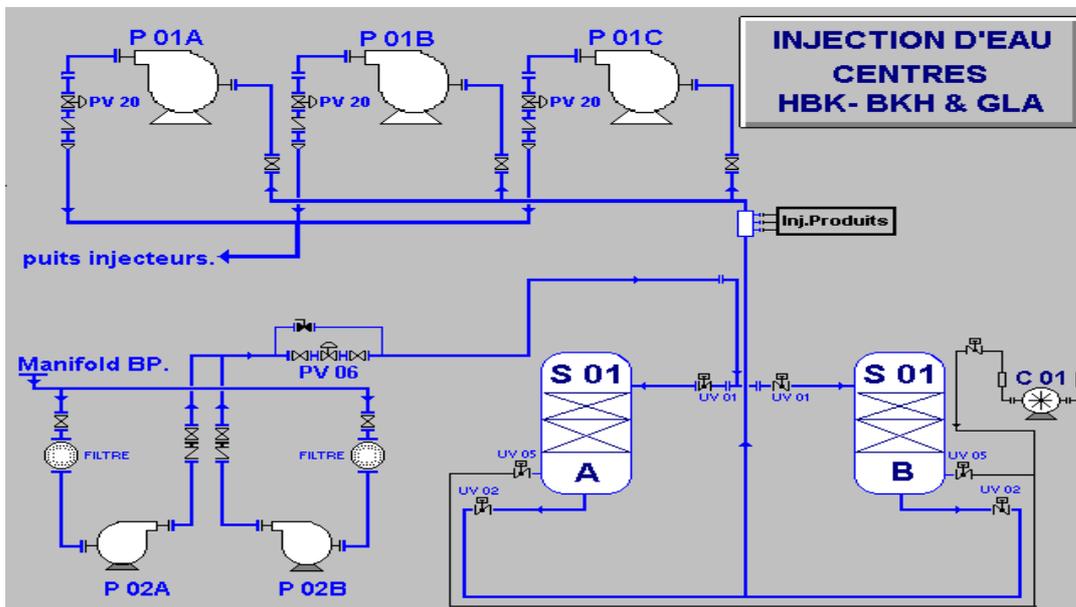


Fig-8 : Unité de pompage d'eau de Haoud-Berkaoui

➤ Unité de traitement chimique ( fig.9 ) :

L'unité de traitement chimique de l'eau est conçue pour prévoir l'injection des inhibiteurs de corrosion et bactéricides pour lutter contre la corrosion, par acheminement des produits chimiques de l'unité de

pompage jusqu'au la tête de puits par des lignes de diamètres 2 pouces, pour être injecté au fond du puits sources à travers des concentriques de diamètre 1.660 pouces.

Les inhibiteurs et les bactéricides sont dilués au préalable et stockés dans des bacs tampon pour assurer le point de fonctionnement des pompes doseuses et la continuité de traitement. L'aération lors de stockage, rend la solution diluée de traitement plus aérée.

Le traitement actuel en inhibiteurs et bactéricides correspond à un décaissement annuel de 300 000 dollars US.

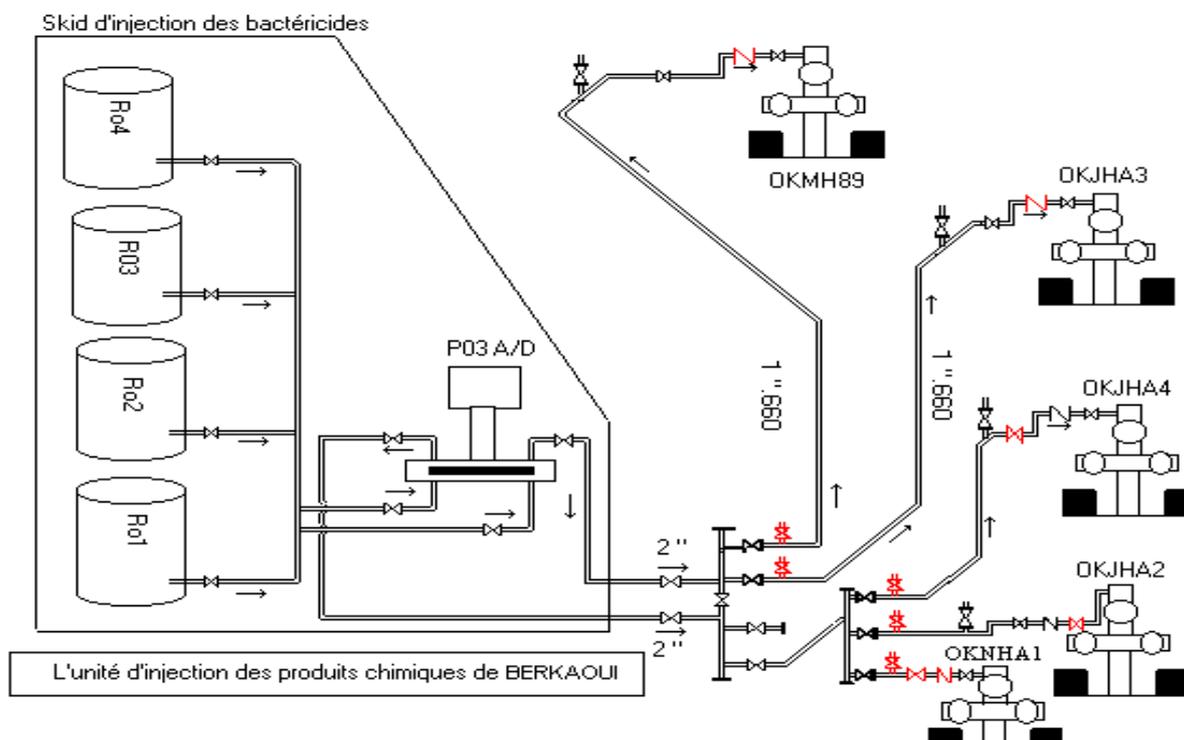


Fig-9 : Unité de traitement chimique de Haoud-Berkaoui

➤ Puits injecteur d'eau ( fig.10 ) :

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

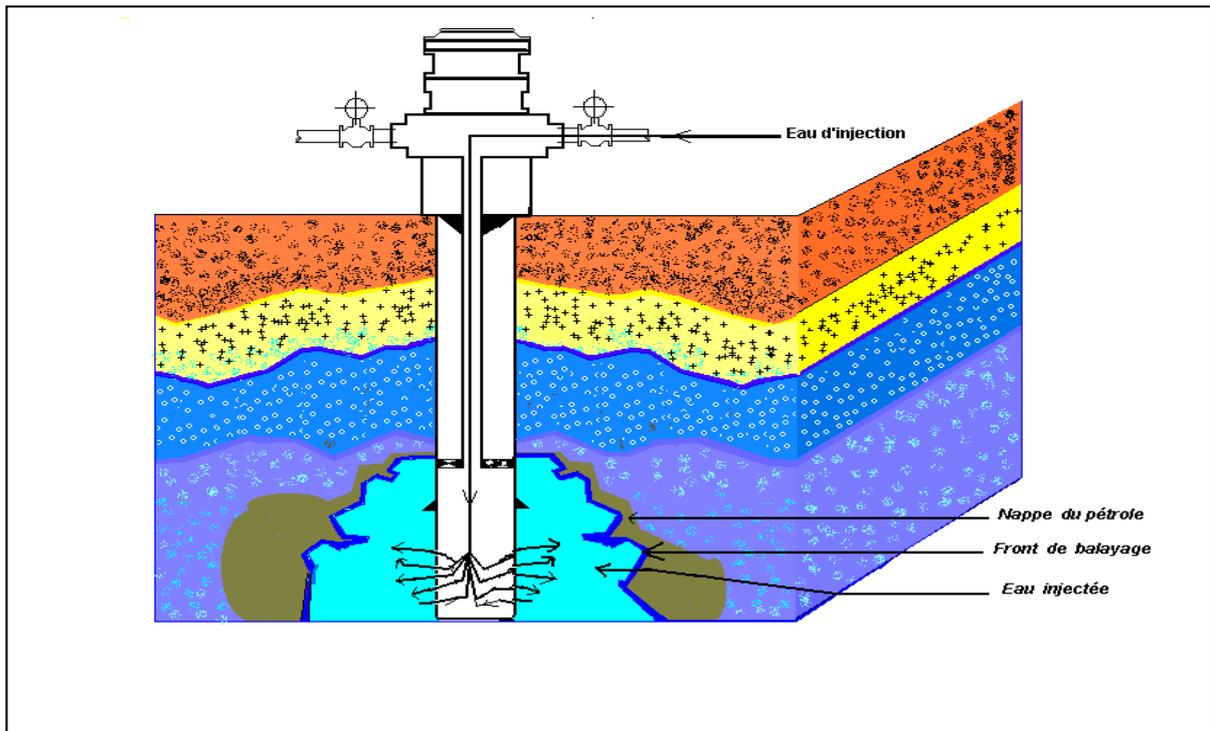


Fig-10 : Schéma d'un puits injecteur d'eau Albien

### **3. HISTORIQUE DE LA RECUPERATION ASSISTEE A HAUD-BERKAOUI**

**La production pétrolière dans la région de Haoud-Berkaoui est assistée par l'injection d'eau sous pression dans les formations géologiques, afin d'augmenter par balayage la production en pétrole brut et pour palier au déclin de la pression du gisement.**

**L'injection d'eau à Haoud-Berkaoui a démarrée en 1978. L'eau utilisée est soustraite de la nappe jurassique à une profondeur de 2882 m à travers des puits producteurs d'eau pour alimenter l'unité d'injection composée de plusieurs motopompes diesels et une batterie de filtration à cartouche. L'eau filtrée est expédiée vers les puits injecteurs d'eau de la région afin de maintenir la pression du gisement.**

Ce système de maintien de pression avec l'eau du jurassique était abandonné en 1993 pour les raisons suivantes :

- Corrosion des installations suite à une très forte concentration en H<sub>2</sub>S dans l'eau,
- bouchages des puits injecteurs par le sulfure de fer ( FeS ),
- problèmes sur les garnitures mécaniques des motopompes suite à l'agressivité de l'eau du jurassique.

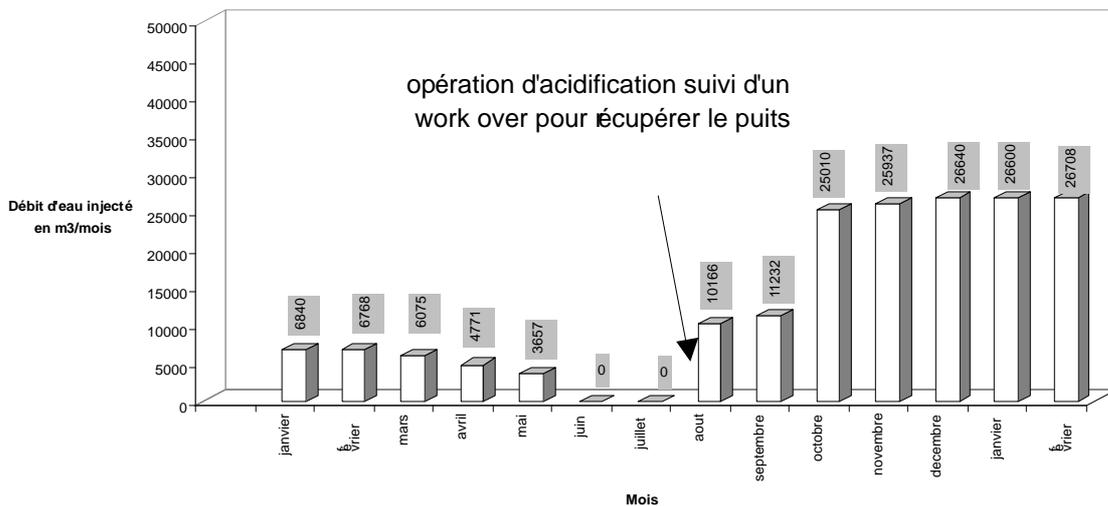
Ce changement a donné un grand souffle pour le maintien de pression dans le gisement de Haoud-Berkaoui, concrétiser par une nette amélioration de l'indice d'injectivité, suite à la réduction des temps d'arrêts de l'unité et la mise en place d'une nouvelle unité composée des électropompes à hautes pressions et des filtres à sable avec une finesse de filtration de 2 µ.

L'eau produite à travers les 15 puits producteurs d'eau Albien, est filtrée et expédié vers les 32 puits injecteurs d'eau de la région.

Les équipements de surface et du fond du système d'injection, doivent être protéger contre le phénomène de corrosion, afin d'éviter le percement des tubages de production, qui peuvent conduire à des catastrophes écologique majeur comme le cas du puits OKN32 de Haoud-Berkaoui en 1986 ( lessivage de la couche du sel du sénonien par la remonté de l'eau de la nappe Albienne vers la nappe de sénonien ). Cette protection est assurée par l'injection des inhibiteurs et des bactéricides à partir de l'unité d'injection d'eau à travers des concentriques de traitement. Après une période d'exploitation, cette protection s'avère insuffisante est confirmée par :

- Les concentriques remontés des puits producteurs d'eau étaient dans un état de corrosion très avancée avec des percements apparents,

- La fréquence de changement des concentriques chaque deux ans, montre une corrosion très rapide qui a réduit la durée de vie des concentriques à deux ans d'exploitation au lieu cinq années recommandés,
- Le bouchage des puits injecteurs par les produits de corrosion devient alarmant ( fig.11 ). Tous ces problèmes réduisent la production en pétrole et augmentent les charges directes liées aux opérations de stimulation ( acidification des puits ) pour déboucher les perforations des puits injecteurs, et les frais de remontés des concentriques par l'opération de snubbing (opération de remontée des concentriques) sont évalués à 7 millions de dinars algérien par opération.



**Fig.11 : Evolution de débit d'eau injecté d'un puits injecteur (GLA22)**

Afin de réduire l'effet néfaste de cette corrosion, une étude a été réalisée par le centre de recherche et de développement de l'entreprise CRD de Boumerdes, suite à une demande de travail émanant de la direction régionale de Haoud-Berkaoui.

L'objectif de cette étude est d'optimiser le système de traitement actuel par :

- ✓ Redimensionnement de circuit actuel d'injection d'inhibiteur,
- ✓ Etude technico-économique des modes d'injection individuel et le collectif,
- ✓ Etude de l'efficacité de plusieurs inhibiteurs et bactéricides,
- ✓ optimisation des produits efficaces par des tests industriels sur site et au laboratoire, et ce, dont le but de sélectionner le produit le plus efficace pour les eaux d'injection de Haoud-Berkaoui.

Les traitements des eaux d'injection par les inhibiteurs et les biocides apportés par l'étude de CRD, demeurent insuffisants et le problème de changement des concentriques persiste toujours avec la même cadence (chaque deux ans) .

Cette insuffisance est confirmée par les statistiques des interventions pour le changement des concentriques des puits producteurs d'eau pour le champ de Guellala résumé dans le tableau I.

Puits	Avant l'optimisation du traitement par CRD			Après l'optimisation du traitement par CRD		
	Date de changement concentrique	Cadence (ans)	Etat	Date de changement concentrique	Cadence (ans)	Etat
<b>GLA HA2</b>	97 , 99	2	Corrosion très avancée avec des percements apparents	2001 , 2003	2	Corrosion très avancée avec des percements apparents
<b>GLAHA3</b>	97 , 99	2		2002 , 2004	2	
<b>GLAHA4</b>	97 , 99	2		2002 , 2004	2	

**Tableau I : Statistiques des interventions pour changements des concentriques de traitement des puits producteurs d'eau de Guellala.**

Actuellement, les efforts sont concentrés sur la recherche des causes de cette corrosion très rapide et de proposer des solutions efficaces pouvant résoudre ce problème . C'est dans cette optique et dans le cadre d'une collaboration entre la Sonatrach et l'université de Ouargla plusieurs études antérieurs ont été réalisées dont :

- ❖ L'étude de l'effet de traitement thermique de l'acier API5CT Grad N-80 Par le département de physique de la faculté des sciences et sciences de l'ingénieur [ 7] .

- ❖ Simulation des écoulements et étude de la corrosion des concentriques dans un puits

producteur d'eau Albien, par le département de l'hydraulique et génie civil de la faculté des sciences et sciences de l'ingénieur [ 8].

En complément à ces études , nous allons dans le présent travail, approfondir la recherche des causes de la corrosion très avancée en se rapprochant plus de la réalité industrielle par la mise en évidence d'un facteur thermique qui est le gradient de température le long d'un puits producteur d'eau Albien.

**Cette étude est intitulée “ L’effet du gradient de température sur la vitesse de corrosion des concentriques de traitement des puits producteurs d’eau Albien à Haoud-Berkaoui ”.**

**Notre travail portera sur les investigations suivantes selon deux axes :**

**❖ Axe I : les investigations sur chantier :**

- ☞ Examen visuel des concentriques remontées d’un puits producteur d’eau.
- ☞ L’analyse des dépôts récupérés des concentriques remontés à différentes côtes du puits.
- ☞ Evaluation de l’agressivité de l’eau Albien.
- ☞ Analyse des gaz dissous dans l’eau.

**❖ Axe II : les investigations au laboratoire :**

- ☞ Thermométrie pour déterminer le profil de température le long du puits producteur d’eau.
- ☞ Etudes électrochimiques de l’effet de gradient de température sur la vitesse de corrosion des concentriques dans un puits avec et sans traitement par inhibiteur et bactéricide.

# 1. INTRODUCTION A LA CORROSION

**Le terme “ corrosion “, du latin corrodre, signifie ronger, attaquer.**

La corrosion peut être définie d’une manière simple, comme étant la dégradation du métal par action du milieu environnant, est par contre un phénomène très complexe, lié au milieu d’attaque, à la nature du métal, aux conditions d’emploi et au temps d’exposition. Comme schématisé dans le tableau II [9].

➤ Milieu d’attaque :	➤ Nature du métal :
<ul style="list-style-type: none"><li>- Concentration du réactif</li><li>- Impuretés</li><li>- pH, Température, pression</li><li>- Présence des particules solides</li><li>- Présence des bactéries</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Composition chimique du métal</li><li>- Procédés d’élaborations</li><li>- Impuretés</li><li>- Eléments d’addition</li><li>- Traitement thermiques</li></ul>
➤ Conditions d’emploi :	➤ Temps d’expositions :
<ul style="list-style-type: none"><li>- Etat de surface</li><li>- Moyens de protection</li><li>- Condition d’entretien</li></ul>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Vieillessement des matériaux</li><li>- Variations des conditions opératoires (température)</li><li>- Formation de dépôts de corrosion</li></ul>

Tableau II : Principaux facteurs qui interviennent dans les différents phénomènes de corrosion

La corrosion pourra être un phénomène nuisible car :

- elle détruit le métal par dégradation de ses propriétés par action du milieu environnant,
- rend le métal inutilisable pour une application bien spécifique et prévue.

Comme elle pourra être un phénomène souhaitable car :

- elle détruit et élimine un grand nombre d’objets abandonnés dans la nature,
- demandée dans certains procédés industriels. Par exemple, l’anodisation de l’aluminium est une oxydation de la surface du métal pour former un film d’oxyde décoratif qui protège de la corrosion atmosphérique.
- Le polissage chimique ou électrochimique des métaux permet, par dissolution (corrosion) du métal, d’obtenir une surface lisse et brillante.

Donc d’une manière plus générale on peut définir la corrosion comme étant une réaction inter-faciale irréversible d’un matériau avec son environnement, qui implique une consommation du matériau ou une dissolution dans le matériau d’une composante de l’environnement .

## **1.1 Les principaux agents responsables de la corrosion en production pétrolière :**

Les problèmes les plus importants posés par la corrosion dans les puits et les conduites en acier au carbone ne sont pas dus aux hydrocarbures et à l'eau du gisement proprement dits ; mais à des substances chimiques conduisant à une acidification de l'eau contenue dans les bruts ou le gaz naturel, et au micro organismes contenus dans l'eau du gisement [10].

### ❖ Corrosion dans les puits de pétrole :

L'expérience de la société pétrolière ELF [10], pour la mise en évidence de la corrosion par CO<sub>2</sub>, dans les puits de pétrole porte essentiellement sur des puits à faible GOR (gas oil ratio) de 100 à 200 m<sup>3</sup> du gaz par m<sup>3</sup> de pétrole. La pression partielle de CO<sub>2</sub> est de l'ordre de 1 à 3 bars à une température de fond de 40 à 140 °C.

Les dommages observés sont les suivants :

- Corrosion située essentiellement dans la partie basse des complétions,
- Aspect essentiellement localisé de cette corrosion, sous forme de cratère.

### ❖ Corrosion dans les puits à gaz :

Dans les puits à gaz l'expérience de ELF [10], porte sur des puits dont les productions vaut de 5 10<sup>4</sup> à 10<sup>6</sup> Nm<sup>3</sup>/j, les pressions partielles de CO<sub>2</sub> de 0.2 à plus de 5 bars à une température de fond de 60 à 130 °C. La phase liquide produite est composée essentiellement de l'eau de condensation.

Les risques observés de cette expériences sont :

- Corrosion située essentiellement dans la partie supérieure des complétions,
- Aspect localisé de la corrosion sous forme de cratère de même type que ceux des puits de pétrole.

### ❖ Corrosion dans les systèmes d'injection et de refroidissement d'eau :

Le phénomène de corrosion dans les systèmes d'injection d'eau et dans les tours de refroidissement à eau, il est souvent accélérer par plusieurs paramètres et surtout l'activité bactérienne et plus particulièrement par celle des bactéries sulfato-réductrice. Lorsqu'elle sont adaptées aux conditions du milieu (température, pH, substances nutritives), ces bactéries prolifèrent en créant les problèmes de corrosion et bouchage des installations [11].

## **1.2 Le coût de la corrosion :**

Le problème de corrosion a pris de nos jours une importance considérable suite à l'utilisation de plus en plus grande des métaux et alliages dans la vie moderne dans le domaine industriel, et devenue un problème économique en posant une importante charge sur le coût d'un produit brut, suite aux pertes engendrées sont considérables.

Pour évaluer l'ampleur de cette corrosion et son impact sur l'économie, plusieurs études ont été entreprises dont :

- L'étude réalisée par l'équipe du professeur HOAR pour le gouvernement britannique en 1971 pour estimer les dépenses engendrées par la corrosion en Angleterre. Cette étude a été suivie par un rapport

en 1977 du national bureau of standards en collaboration avec l'université de Battele de Colombus, intitulé " Economic Effect of Metalic Corrosion in the United-State ". Ce rapport traite les dépenses et les pertes d'énergie et le gaspillage des ressources de l'univers [12].

- Etude publiée en 1989, indique que les pertes financières annuelles produite par la corrosion s'élevaient à 12 milliards de dollars par an au Canada ; Qu'elles atteignaient 1365 milliards de livres en Grand-Bretagne ; 6 milliards de roubles en URSS et 19 milliards de marks en république d'Allemagne [12].

- Etude publiée en 2002 par la société CC technologies en collaboration avec NACE international, que les pertes dues à la corrosion en USA sont estimées à 27.6 billions de dollars par année, équivalent à 3 % de la production annuelle. Ces pertes inclus les charges directes et indirectes [13].

- Une étude réalisée par l'association des transporteurs du gaz et de pétrole en 2002, en collaboration avec NACE, indique que le coût de remplacement d'un pipe de transport du gaz d'une longueur de 77900 km, est de 54 1 billions de dollars [13].

- En Algérie, l'industrie pétrolière utilise des installations métalliques et des canalisations qui sont confrontés au problème de corrosion. Ce dernier nécessite des investissements importants qui vaut alourdir le prix de revient du baril de pétrole Algérien [14].

Les pertes financières liées à la corrosion représentent un pourcentage annuel moyen de 3.5 % du produit national brut (PNB) pour les principaux pays industrialisés. Ces pertes sont de 2.5 % du PNB en France et en Allemagne, 1.4 % en états unis et de 3.5 % en Angleterre.

Ces chiffres n'inclut pas les pertes en matière première et les coûts des dommages causés à l'environnement [13].

Généralement ces études ne prennent en compte que les pertes faciles à estimer, les pertes dues directement à la corrosion qui sont :

- le coût de remplacement et réparation des équipements corrodés,
- le coût de la main d'œuvre utilisée,
- le coût des moyens de protections (peinture, revêtement, protection cathodique...).

Elle sont souvent tés inférieurs aux pertes indirectes et ne représentent donc qu'une partie du coût global de la corrosion.

Les pertes indirectes sont plus difficiles à évaluer, elles englobent :

- les arrêts des installations,
- la perte de production qui s'en suit,
- la contamination des produits,
- le sur dimensionnement des installations,
- Les atteintes à l'environnement et à la sécurité de personnels.

L'ampleur des chiffres cités fait qu'aujourd'hui l'étude de la corrosion devienne une nécessité de base afin de réduire au maximum les charges directes et indirectes dues à la corrosion par application des connaissances et des techniques modernes d'inspection et de prévention.

Nous ne traiterons dans cette étude, que la corrosion dans le système de maintien de pression des gisements pétroliers, utilisant l'eau comme agent de balayage des zones productrices de pétrole.

Les ouvrages de ce système se trouvent exposés en permanence à des risques, parmi les quels et le plus redoutable ' ' la corrosion par l'eau ' ', qui a pour conséquences la dégradation totale des installations et les équipements de fond des puits d'eau.

## **2. LA CORROSION PAR L'EAU**

L'eau est un milieu complexe pouvant contenir de très nombreuses espèces chimiques (ions, gaz dissous, matières organiques...) et constitue une solution conductrice. C'est le milieu le plus demandé pour des besoins domestiques ou industriels et le milieu corrosif le plus répandu.

La diversité de la qualité de l'eau, des conditions d'utilisations rend les phénomènes de corrosion des ouvrages métalliques très complexes par l'eau.

Dans le domaine industriel, parmi les divers facteurs susceptibles d'intervenir dans les phénomènes de corrosion par l'eau, les plus importants sont :

### **2.1. Facteurs physico-chimiques de l'eau [15] :**

#### **2.1.1 Résistivité – conductivité :**

Par définition, la résistivité est une fonction inverse de la minéralisation. Plus elle est faible, plus la conductivité de l'eau est grande favorisant des échanges électrochimiques rapides se traduisant par une augmentation de la vitesse de corrosion.

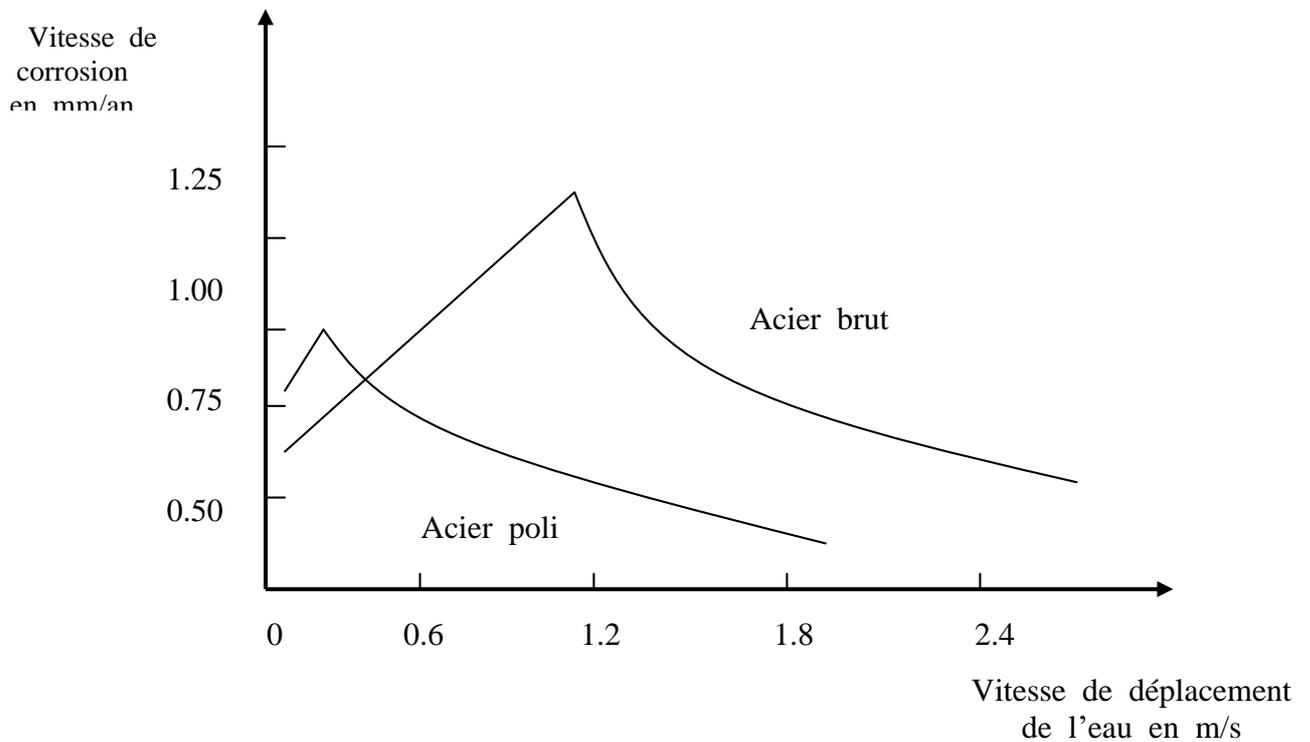
D'après LEROY, la limite inférieure de résistivité pouvant entraîner une attaque est fixée à 1500  $\Omega\text{cm}$  pour les eaux froides alors qu'elle est de 2200  $\Omega\text{cm}$  pour les eaux chaudes.

#### **2.1.2 Effet de la vitesse d'écoulement :**

Un écoulement du fluide entraîne un renouvellement continu de la solution au contact du métal et donc des éléments corrosifs. D'autre part, une vitesse d'écoulement importante rend la construction d'un film protecteur à l'interface eau - métal très difficile.

L'écoulement ou l'agitation influe d'une façon évidente si la corrosion est contrôlée par une réaction cathodique de diffusion de l'oxygène dissous. Cette diffusion augmente la vitesse de corrosion et pour des agitations assez fortes, apportera à l'interface la quantité d'oxygène parfois assez importante en

créant une passivité par la formation d'un film, entraînant une décroissance de la vitesse de corrosion (fig.12).



**Fig- 12 : influence de l'agitation sur la corrosion des canalisations en acier doux, eau à 21°C, Essai de 48**

### 2.1.3 Effet de la température :

Une élévation de température entraîne :

- l'augmentation de la vitesse d'une réaction d'après la loi d'Arrhenius,
- la diminution de la solubilité de tous les gaz dissous, notamment du gaz carbonique libre et de l'oxygène dissous.

Dans le cas de l'oxygène, le dégazage thermique de l'oxygène se produit avec un maximum vers 105-115 °C au delà de cette température il diminue et le taux d'oxygène dans l'eau est de nouveau important.

Pour un système ouvert, une augmentation de la corrosion est enregistrée jusqu'à la température 80 °C (fig.13) ; pour diminuer ensuite de nouveau à cause de la diminution de la solubilité de tous les gaz dissous en particulier l'oxygène qui peut s'échapper.

Quand la corrosion est contrôlée par la diffusion de l'oxygène à une augmentation de la température correspond une diminution de la viscosité de l'eau et, de ce fait, la vitesse de diffusion de l'oxygène croît.

Pour une concentration en oxygène donnée, la vitesse de corrosion double approximativement pour chaque augmentation de la température de 30 °C.

Par contre, dans un système fermé, l'oxygène ne pouvant s'échapper, la vitesse de corrosion augmente avec la température jusqu'à ce que tout l'oxygène soit consommé (fig.13) .

Donc la température agit sur deux facteurs en même temps, la vitesse de réaction est la solubilité de l'oxygène (fig.14).

L'augmentation de température, par ailleurs, influe sur :

- La décomposition des bicarbonates et des carbonates en libérant du  $\text{CO}_2$  qui peut jouer un rôle important dans le processus de corrosion.
- La diminution de la solubilité des sels alcalino-terreux (sels de calcium et de magnésium), il se produit alors un bouleversement des divers équilibres qui peut rendre une eau agressive entartrante avec formation des dépôts poreux plus nuisibles qu'efficace suite à la porosité.
- De créer des thermopiles lors d'un chauffage, non uniforme, dues à la présence de gradient de température.

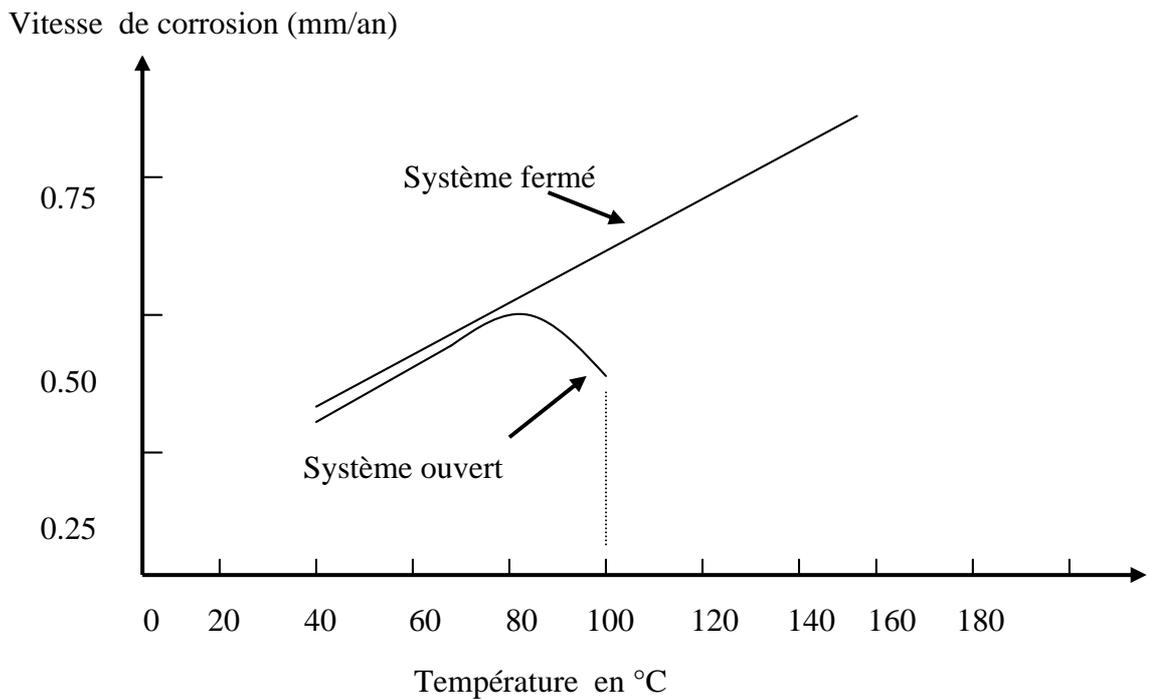


Fig- 13 : influence de la température sur la corrosion du fer dans l'eau contenant de l'oxygène dissous

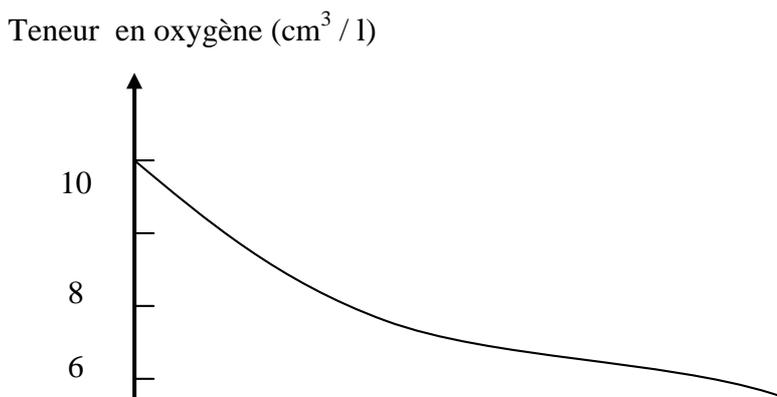


Fig- 14 : solubilité de l'oxygène dans l'eau en fonction de la température sous pression atmosphérique

#### 2.1.4 Influence des sels dissous :

La présence de divers sels dissous dans l'eau a pour effet d'augmenter la conductivité du milieu qui devient un excellent électrolyte et un bon accélérateur de la corrosion mais aussi, si la teneur en sels devient importante, cela se fait au détriment de l'oxygène dissous, ce qui peut entraîner une diminution de la vitesse de corrosion par la formation du film protecteur (fig.15).

Les sels n'agissent pas de la même manière :

- les sels acides ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ...) : S'hydrolysent pour donner des solutions acides qui provoquent une corrosion avec dégagement d' $\text{H}_2$ .
- Les sels alcalins ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ...) : S'hydrolysent en donnant des solutions alcalines, qui agissent comme inhibiteurs de corrosion en passivant le fer en présence d'oxygène dissous.
- Les sels oxydants sont soit dépolarisants ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ...) en jouant le rôle de pompe à électrons et, de ce fait, augmentent la corrosion, soit passivants ( $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ...) et sont alors des inhibiteurs efficaces.
- Certains anions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) le  $\text{SO}_4^{2-}$  s'adsorbe facilement sur les couches protectrices laissant des vides lors de la désorption qui conduit à un précipité calcique poreux, friable et peu adhérent dans le cas d'une eau calcifiante. Par contre, les ions  $\text{Cl}^-$ , vu leur dimension, traversent facilement les dépôts et pénètrent dans les joints à la surface du métal favorisant la corrosion intergranulaire.

Vitesse de corrosion (mm/an)

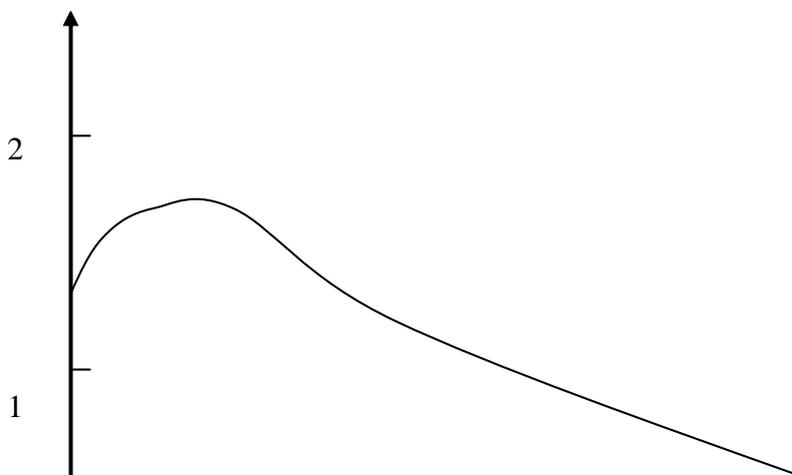
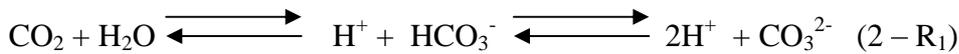


Fig- 15 : Influence de la concentration en NaCl sur la corrosion du fer dans les solutions aérées à température ambiante

### 2.1.5 L'anhydride carbonique (CO<sub>2</sub>) :

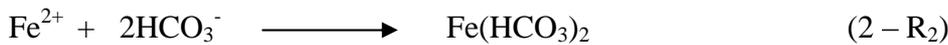
La présence de gaz carbonique dans l'eau, en l'absence d'oxygène, a pour conséquence la formation d'ions H<sup>+</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>



L'apparition des ions H<sup>+</sup> contribue à l'abaissement de pH, l'eau devient plus acide.

Ces ions H<sup>+</sup> forment une pompe à électrons et, de ce fait, la corrosion est, soit déclenchée, soit accélérée.

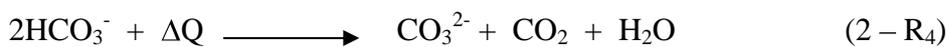
Dans le cas du fer, les ions ferreux Fe<sup>2+</sup>, formés lors de la dissolution, réagissent avec les ions HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> pour donner du bicarbonate ferreux soluble et du carbonate ferreux qui, dès que le produit de solubilité est atteint, précipitent à la surface de l'acier



L'attaque du fer par le gaz carbonique dissous dans l'eau devient négligeable pour des concentrations inférieures à 10<sup>-6</sup> moles/l.

Le CO<sub>2</sub> dans l'eau, peut provenir soit :

- par la décomposition des bicarbonates et des carbonates sous l'action de la température :



- de l'air : son pourcentage est relativement faible dans l'air (0.04%). Pour que le pourcentage d'acide carbonique formé soit important, il est nécessaire qu'un contact de l'eau et de l'air soit établi.

### 2.1.6 L'oxygène dissous (O<sub>2</sub>) :

Le rôle de l'oxygène dans le processus de corrosion est double :

- ☞ Dépolariser les microcathodes
- ☞ Oxyder les produits de corrosion.

Il est un facteur déterminant dans le mécanisme de corrosion.

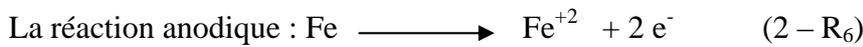
#### 2.1.6.1 Corrosion du fer dans une eau désaérée :

Une eau est dite désaérée si sa concentration en oxygène est inférieure à 8 mg/l, et la corrosion du fer dans les eaux désaérées résulte de la présence des ions  $H^+$ . Mais elle ne pourrait s'engager, ni se développer sans l'émission spontanée par le métal des ions  $Fe^{+2}$ , qui entraîne tout d'abord la formation de la couche double électrochimique.



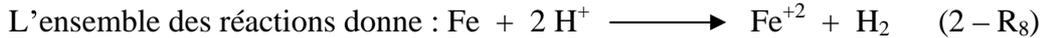
C'est le phénomène primaire de la corrosion avec une émission d'ions  $Fe^{+2}$ , en raison de la présence des ions  $H^+$  à l'état initial dans l'eau, la couche double n'est pas stable et cette instabilité explique comment la corrosion de fer s'engage véritablement.

Il se constitue en effet, à la surface du métal, une infinité d'électrodes d'hydrogène ( $H^+/H_2$ ) à côté d'une infinité d'électrodes de fer ( $Fe^{+2}/Fe$ ). Prise deux à deux, ces électrodes, dont les surfaces sont extrêmement petites, déterminent une infinité de micropiles, fonctionnant en court-circuit, entraînant ainsi l'existence d'un courant électrique ; dit courant de corrosion, dont voici le schéma d'une micropile :

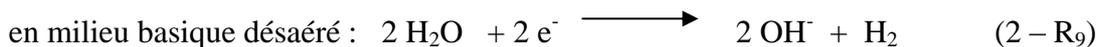


La réaction anodique correspond à l'ionisation du fer, le fer est donneur d'électrons, il est oxydé.

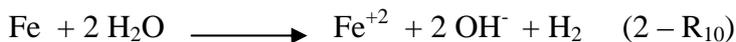
La réaction cathodique correspond à la décharge des ions  $H^+$ , les ions  $H^+$  sont accepteurs d'électrons, ils sont réduits.



La réaction suivante qui traduit la réduction de l'eau est équivalente à la réaction (2 - R<sub>7</sub>):



L'ensemble des réactions (R<sub>6</sub> et R<sub>9</sub>) peut être remplacé par la réaction globale (2 - R<sub>10</sub>) :



Ce qui met en évidence la corrosion du fer en présence d'eau désaérée.

L'évolution de cette corrosion du fer s'engage, comme nous l'avons vu, en présence des ions  $H^+$  présents dans l'eau à l'état initial ; qui entraînent la destruction de la couche double. Elle se poursuit tant que la concentration en ion  $H^+$  est suffisante pour que les micropiles fonctionnent.

### 2.1.6.2 Corrosion du fer dans une eau aérée :

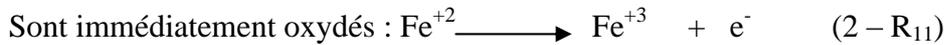
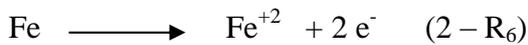
Une eau aérée est une eau qui contient de l'oxygène dissous plus de 8 mg/l.

Le phénomène primaire de la corrosion se produit comme dans le cas d'une eau désaérée, il y a émission spontanée d'ions  $Fe^{+2}$  et constitution de la couche double. Le fer est porté au potentiel instantané de dissolution, qui s'établit suivant le même processus que dans le cas de l'eau désaérée.

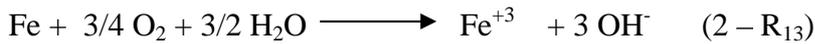
Elle est en effet régie par l'oxygène et non plus par les ions  $H^+$  en milieu peu acide ou neutre.

En raison de la présence dans l'eau de l'oxygène dissous :

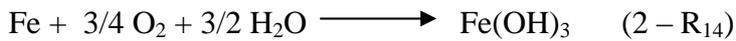
- Les ions  $\text{Fe}^{+2}$  qui proviennent du phénomène primaire de la corrosion :



on peut remplacer l'ensemble des réactions ( $\text{R}_6$ ,  $\text{R}_{11}$  et  $\text{R}_{12}$ ) par la réaction suivante :



Qui traduit la corrosion du fer par l'oxygène dissous. La précipitation de l'hydroxyde ferrique est immédiate :



Dans ce type d'attaque, il se forme à la surface du métal une infinité de micropiles ; fonctionnant en court circuit, avec des électrodes d'oxygène ( $\text{O}_2/\text{OH}^{-}$ ) à coté d'une infinité d'électrodes de fer ( $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}$ ), prise deux à deux.

### 2.1.6.3 Influence du taux d'oxygène dissous dans l'eau sur le taux de corrosion :

En l'absence d'oxygène dissous, la vitesse de corrosion du fer est négligeable, par contre, dès que la concentration en  $\text{O}_2$  augmente, la corrosion croit.

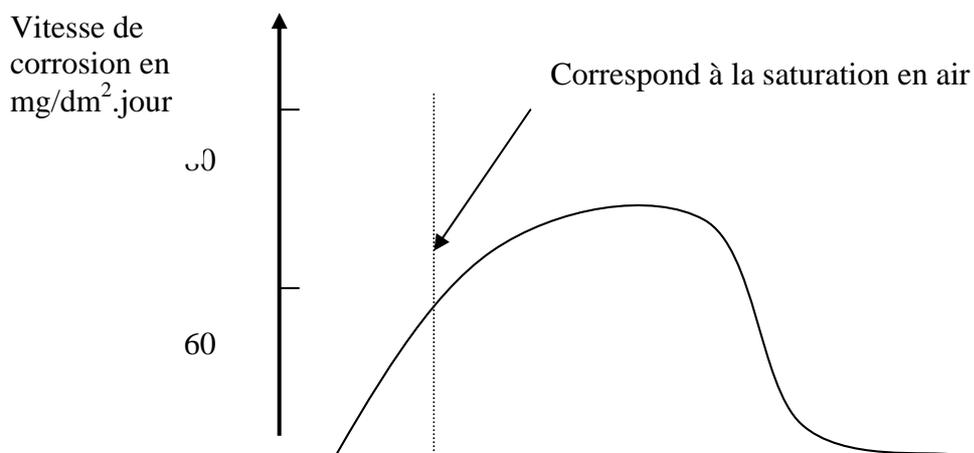
Au delà d'une concentration critique d'environ 12 mg/l, la vitesse de corrosion tombe à nouveau à une valeur très faible (fig.16).

La diminution de la corrosion, au delà de la valeur critique, est due à la passivation du fer par l'oxygène en formant un film d'oxyde de fer.

Pour des fortes concentrations, tout l'oxygène ne peut être réduit par la réaction :



L'excès contribuant à la formation d'un film passif et à la diminution du taux de corrosion .



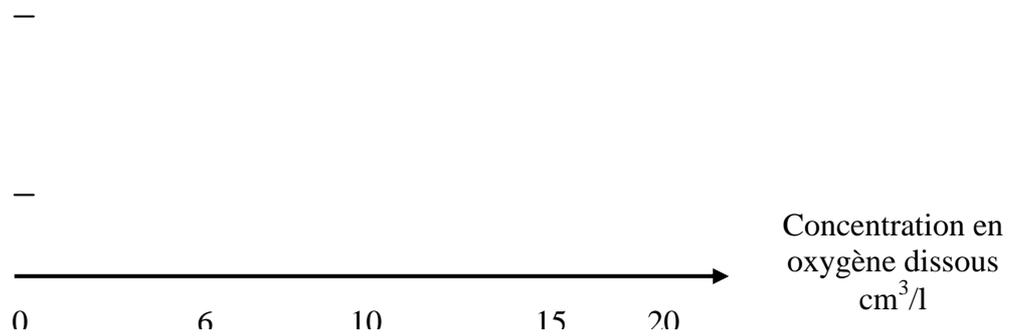


Fig- 16 : influence de la concentration de l'O<sub>2</sub> sur la corrosion d'un acier doux dans l'eau distillée faiblement agitée essai de 48 heures à 25 °C

## 1- Facteurs biochimiques de l'eau [17] :

### 3 Les micro-organismes :

#### 2.2 Facteurs bio - chimiques de l'eau [15] :

##### 2.2.1 Les micro-organismes :

Les principaux micro-organismes affectant la corrosion sont les algues, les champignons, les bactéries.

Ils se nourrissent des éléments nutritif du milieu et rejettent des produits qui peuvent influencer sur les mécanismes électrochimiques de la corrosion de la manière suivante :

- ❑ En modifiant les réactions cathodiques ou anodiques.
- ❑ En influant sur le film protecteur de surface.
- ❑ En créant des conditions corrosives.
- ❑ En produisant des dépôts.

Les bactéries sont des micro-organismes unicellulaires qui se reproduisent par scission mais dont le développement est très variable suivant l'espèce et est fonction du milieu (pH, T, P<sub>p</sub> O<sub>2</sub>, ...).

Il existe deux groupes de bactéries :

- ☞ Celles qui réclament de l'oxygène (aérobies)
- ☞ Celles qui ne peuvent vivre qu'en l'absence ou avec très peu d'oxygène (anaérobies).

Parmi les bactéries les plus connues et qui interviennent dans la corrosion, citons :

#### 1. Les bactéries ferrugineuses ou ferro-bactéries (ferro bacillus) :

Ce sont des bactéries aérobies, qui tirent leur énergie nécessaire à leur synthèse de la transformation des sels ferreux (Fe<sup>+2</sup>) en sel ferriques (Fe<sup>+3</sup>).

Cette transformation entraîne une dissolution contenue du fer, d'où une augmentation de la corrosion.

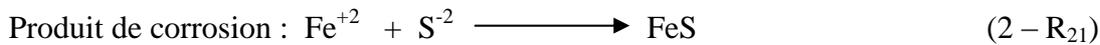
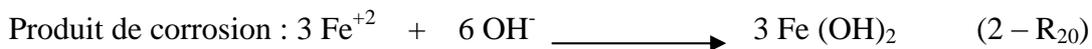
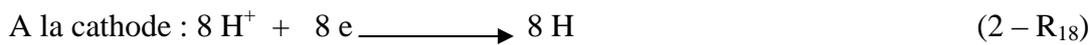
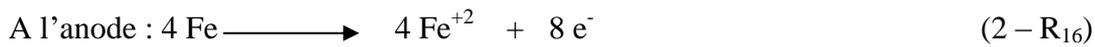
#### 2. Les bactéries qui utilisent le soufre dans leur métabolisme :

## 2.1 Les bactéries sulforeductrices (désulfovibrio) :

Ce sont des bactéries anaérobies, se développent surtout en milieu anérobie superficiel ou très profond (mer, forage). Ils s'adaptent à des températures de 2 à 60 °C et un pH de 6 à 9.

Ils transforment les sulfates en hydrogène sulfuré qui se combine avec les sels ferreux pour donner un sulfure de fer.

Les réactions provoquées par leur action sont :



La réaction globale :



En plus de cette dépolarisation cathodique ( réaction avec l'hydrogène libéré à la cathode, les sulfures de fer formés sont cathodiques par rapport au fer, ce qui constitue une pile active même après la fin du métabolisme bactérien.

Les sulfobactéries (thiobacille thiooxydants) :

Ce sont des bactéries aérobies, elles oxydent le soufre ainsi que ses composés avec formation d'acide sulfurique, ce qui conduit à une acidification du milieu et à une corrosion acide.

Les pseudomonas :

Ce sont des bactéries qui transforment les sulfates en composés organiques (type mercaptan) qui réagissent avec le fer et le corrodent.

## 3. Les autres espèces de bactéries :

IL existe des bactéries qui favorisent les réactions telles que :

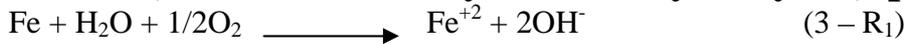


## 3. NATURE ELECTROCHIMIQUE DE LA CORROSION AQUEUSE

### 3.1 Dissolution des métaux [16] :

**Au contact d'eau, plusieurs métaux sont thermodynamiquement instable, particulièrement en présence d'oxydants, et leur tendance naturelle à s'oxyder donne lieu à la corrosion dite aqueuse. Cette corrosion est essentiellement due à des réactions d'oxydo-réduction qui**

**conduisent à l'oxydation des matériaux métalliques soit à l'état d'ions en solution, soit à l'état d'oxydes ou d'hydroxydes, par exemple :**



Ces réactions sont constituées de deux demi réactions respectivement dites réaction anodique (réaction d'oxydation) et cathodique (réaction de réduction).

Par exemple, dans le cas de la réaction (3 - R<sub>1</sub>) :



Ces réactions sont dites électrochimiques car elles impliquent des transferts de charge entre un conducteur électronique, le matériau métallique, souvent appelé électrode, et un conducteur ionique, électrolyte liquide (solution corrosive) ou solide (couche d'oxyde).

## **3.2 Interface métal / solution [16] :**

### **3.2.1 Double couche :**

Pendant la dissolution du fer, les électrons en excès à la surface du métal y produisent une charge négative. Les ions positifs sont solvatés et organisés dans une couche externe à la surface métallique de sorte que l'ensemble constitué par cette surface et la couche extérieure devient, globalement, électriquement neutre, c'est ce que l'on appelle la double couche, en simplifiant, il est possible d'assimiler le système à un condensateur plan (fig.17).

On accède à la valeur de sa capacité par des mesures d'impédance électrochimique. Plus loin dans la solution, la charge électrique devient nulle, puisque le nombre d'espèces positives et négatives devient statistiquement égal.

Il existe donc une différence de potentiel électrique entre la surface du métal et le milieu électrolytique mais celles-ci n'est pas accessible directement et cette difficulté de mesure a été contournée par l'association de deux électrodes, dont l'une sert de référence.

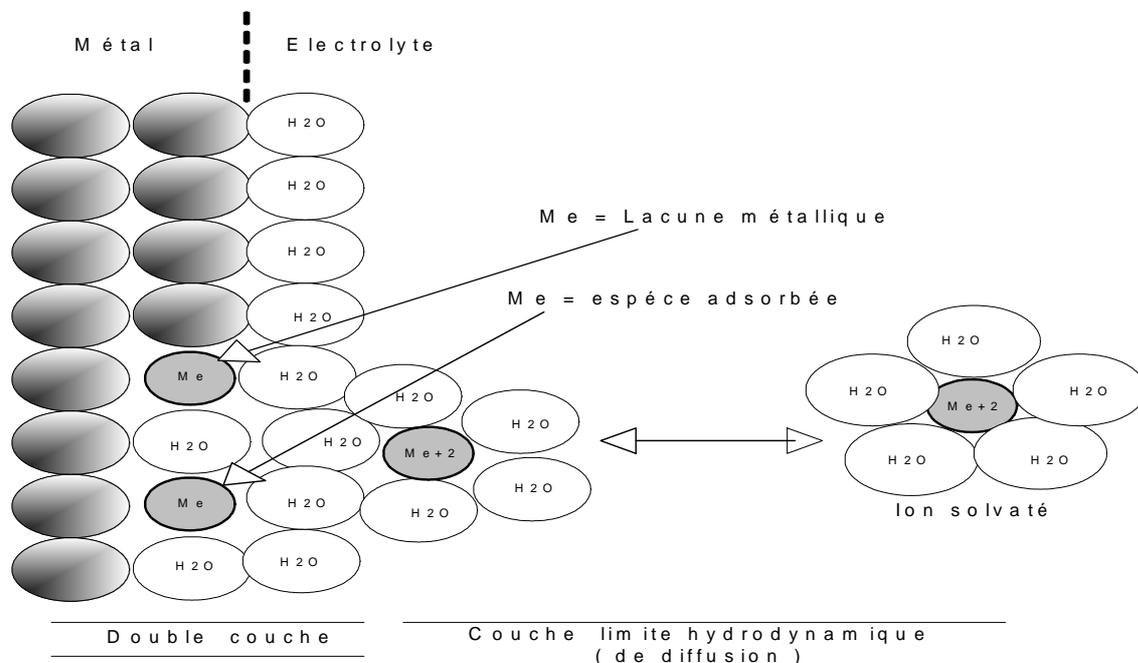


Fig- 17 : figure illustrant la double couche

### 3.2.2 Potentiel d'équilibre :

**Le potentiel d'équilibre  $E$  d'une électrode représente la différence de potentiel entre le métal et la solution à l'équilibre. Ce potentiel ne peut être mesuré expérimentalement car la mesure du potentiel du liquide implique l'immersion d'une électrode solide et donc la création d'une autre double couche dont la différence de potentiel inconnue s'ajoute à la différence de potentiel recherché. Dans ce but, on mesure les potentiels d'équilibres  $E$  par rapport à une électrode à l'équilibre et en contact électrique avec la première, et que l'on désigne sous le nom d'électrode de référence. L'électrode de référence arbitrairement choisie est l'électrode standard à hydrogène. Elle est constituée d'un métal inerte (platine) plongé dans une solution d'acide normal à  $25\text{ }^\circ\text{C}$  sous pression d'hydrogène d'une atmosphère. Le potentiel de l'électrode de référence est fixé par l'équilibre suivant :**



La tension  $E$  mesurée correspond à la différence de potentiel entre le métal et l'électrode de référence.

Par convention, le potentiel  $E$  de l'électrode à hydrogène est pris comme égale à zéro dans les conditions normales de température et de pression. Les valeurs des potentiels standards déterminés de cette manière pour différents matériaux constituent l'échelle de Nernst des métaux classé dans le tableau III, où on trouve les potentiels normaux de quelques métaux par rapport à l'électrode d'hydrogène.

Electrode	Potentiel (V)	Electrode	Potentiel (V)
Au / Au <sup>+3</sup>	+ 1.50	Co / Co <sup>+2</sup>	- 0.277
Pt / Pt <sup>+</sup>	+ 1.19	Cd / Cd <sup>+2</sup>	- 0.403
Pd / Pd <sup>+2</sup>	+ 0.987	Fe / Fe <sup>+2</sup>	- 0.440
Ag / Ag <sup>+</sup>	+ 0.799	Cr / Cr <sup>+3</sup>	- 0.740
Hg / Hg <sub>2</sub> <sup>+2</sup>	+ 0.789	Zn / Zn <sup>+2</sup>	- 0.763
Cu / Cu <sup>+</sup>	+ 0.521	Mn / Mn <sup>+2</sup>	- 1.18
Cu / Cu <sup>+2</sup>	+ 0.337	Zr / Zr <sup>+2</sup>	- 1.53
H <sub>2</sub> / H <sup>+</sup>	0.000	Ti / Ti <sup>+2</sup>	- 1.63
Fe / Fe <sup>+3</sup>	- 0.036	Al / Al <sup>+3</sup>	- 1.66
Pb / Pb <sup>+2</sup>	- 0.126	Mg / Mg <sup>+2</sup>	- 2.37
Sn / Sn <sup>+2</sup>	- 0.136	Na / Na <sup>+</sup>	- 2.714

Tableau III : Potentiels normaux des électrodes métallique / E.N.H

potentiels standards positif ne seront pas attaqués par l'eau puisqu'ils s'oxydent moins facilement que l'hydrogène. Ce sont des métaux dits "nobles".

En pratique, des électrodes de référence plus maniables que l'électrode normal à hydrogène sont utilisées. Le tableau IV donne les potentiels normaux des électrodes de référence les plus courantes par rapport à l'électrode de l'hydrogène dans les conditions normales de pression et de température.

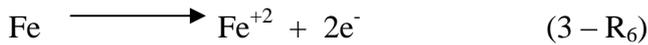
Electrode	Potentiel (V)
Electrode au calomel saturée (ECS)	0.244
Electrode au calomel (Solution à 0.1 M KCl)	0.336
Electrode au chlorure d'argent (Solution à 0.1 M KCl)	0.290
Electrode au sulfate de cuivre (Solution saturée de CuSO <sub>4</sub> )	0.316
Electrode au sulfate mercurieux (Solution saturée de K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	0.615

Tableau IV : Potentiels normaux de quelques électrodes de références à 25 °C / ENH

### 3.3 Prévisions des réactions électrochimiques [16] :

**La prévision de la dissolution anodique fait appel à la thermodynamique. C'est à dire qu'elles ne tiennent pas compte de la vitesse des réactions.**

On considère le cas d'un morceau du fer, introduit dans une solution contenant des ions de ce métal, (sulfate ferreux, par exemple) ; il existe une tendance des atomes de fer à passer en solution selon :



Et simultanément, une tendance des ions en solution à se redéposer selon la réaction inverse :



A l'équilibre, ces deux réactions se déroulent à la même vitesse. Cette dernière est équivalente à un courant, dit courant d'échange, noté  $i_0$ . Il lui correspond un potentiel, appelé potentiel d'équilibre noté  $E_{\text{éq}}$ .  $E_{\text{éq}} = E_0 + (RT/nF) \ln[\text{Fe}^{+2}]$  avec R: constante du gaz parfait , T: température en kelvin , F: constante de Faraday et n : la valance

$$E_{\text{éq}} = - 0.44 + 0.029 \text{ Log}[\text{Fe}^{+2}] \quad (\text{EQ} - 1)$$

Lorsque on déplace le potentiel de cette valeur  $E_{\text{éq}}$ , il en résulte un courant. L'intensité du courant dépend de la différence de potentiel qui s'établit entre le métal et la solution, et du pH de celle-ci. Par comparaison entre les valeurs des potentiels normaux d'électrode, on peut prévoir si le phénomène de corrosion peut avoir lieu. Par exemple pour le cas du fer (l'acier), tout système redox dont le potentiel est supérieur au potentiel d'équilibre donné par la relation de l'équation (EQ - 1) peut déclencher la corrosion.

Comme les réactions de corrosion de l'acier dépendent à la fois de potentiel métal/solution et du pH , les prévisions thermodynamiques sont facilitées par l'examen de diagramme tension-pH de professeur M. Pourbaix. Dans ce type de diagramme on matérialise par des droites obliques les équilibres qui font intervenir à la fois des protons et des électrons, par des horizontales les équilibres qui ne mettent en jeu que des électrons, et par des verticales, ceux qui ne concernent que les échanges de protons. On reporte aussi généralement, sur ces diagrammes, les droites qui correspondent au domaine de stabilité de l'eau. La figure (fig.18) représente un diagramme très simple du système Fe-H<sub>2</sub>O. Ce diagramme comporte trois zones distinctes :

- 1- Une zone d'immunité, dans laquelle la corrosion est thermodynamiquement impossible,
- 2- Une zone, où la dissolution anodique peut se dérouler : corrosion,
- 3- Une zone où la corrosion peut thermodynamiquement avoir lieu , mais où pratiquement elle se déroule à une très faible vitesse parce que la surface du métal
- 4- est protégée par les produits de corrosion : passivité.

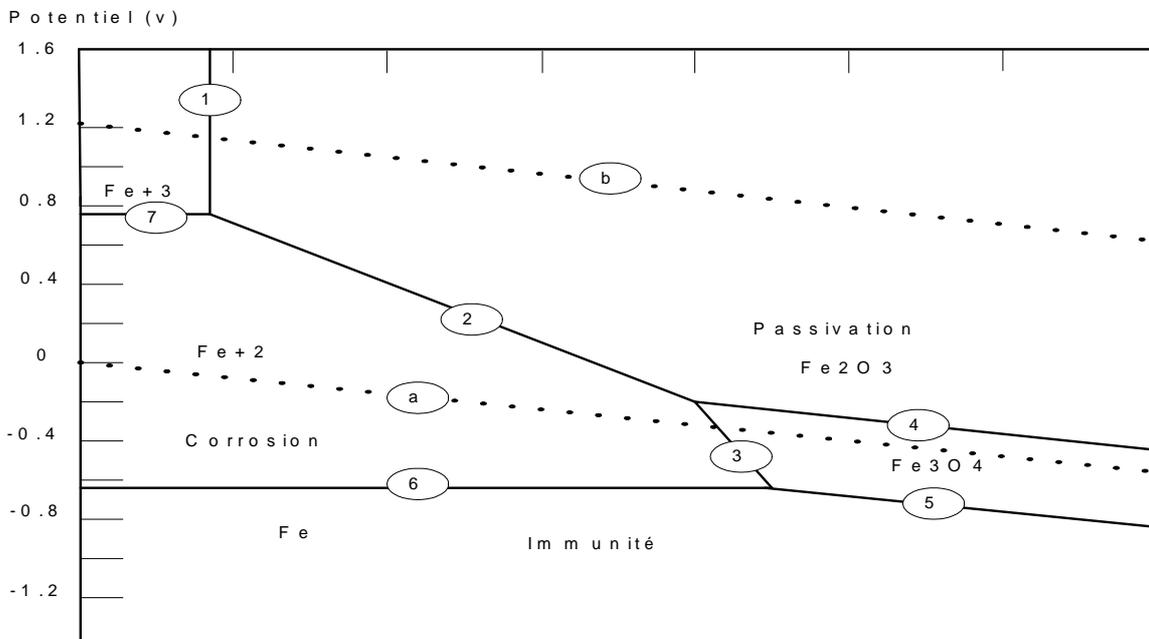
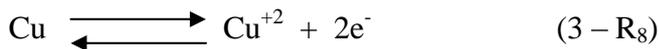


Fig- 18: diagramme de Pourbaix Fe – H<sub>2</sub>O

### 3.4.1 Electrode simple [17] :

**Lorsque dans un système métal – solution, une seule réaction d'électrode se produit à la surface, on appelle ce système électrode simple. Par exemple c'est le cas du cuivre immergé dans une solution de sulfate de cuivre désaérée :**



Le potentiel au repos correspond au potentiel qui prend spontanément une électrode, en l'absence d'un courant externe. Le potentiel au repos équivaut au potentiel d'équilibre (réversible)  $E_{\text{éq}}$ .

Si le potentiel de l'électrode diffère du potentiel au repos, un courant traverse l'interface métal-solution. La surtension  $\eta$  correspond à l'écart entre le potentiel de l'électrode et le potentiel de l'équilibre à l'électrode.

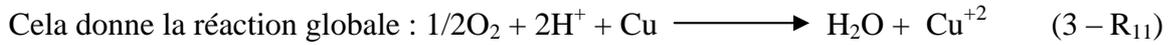
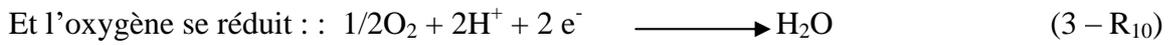
$$\eta = E - E_{\text{éq}} \quad (\text{EQ} - 2)$$

avec une surtension positive indique qu'un courant anodique traverse l'interface, négative, elle signifie un courant cathodique. La figure (fig.19) illustre une électrode simple.

### 3.4.2 Electrode mixte [17] :

Le plus souvent, plusieurs réactions d'électrode peuvent avoir lieu simultanément dans un système métal-solution. Ce type d'électrode est appelé électrode mixte qui représente le cas réel de la corrosion.

Par exemple une électrode de cuivre immergé dans une solution de sulfate de cuivre aérée. Deux réactions partielles apparaissent au potentiel de repos.



Le cuivre subit donc une corrosion sous courant extérieur, et on appelle le potentiel au repos d'une électrode mixte qui subit une attaque potentiel de corrosion. Sa valeur se situe entre les potentiels d'équilibre des réactions partielles. Contrairement au potentiel d'équilibre d'une électrode simple qui est une quantité thermodynamique, le potentiel de corrosion est une quantité cinétique, il dépend des paramètres qui dictent la rapidité des réactions cathodiques et anodiques présentes.

La surtension (polarisation)  $\eta$  exprime l'écart entre le potentiel d'une électrode mixte polarisée et son potentiel de corrosion.

$$\eta = E - E_{\text{cor}} \quad (\text{EQ} - 3)$$

Si  $\eta$  est positif, signifie la présence d'un courant globale anodique, négatif présence d'un courant global cathodique.

La figure (fig.19) illustre une électrode mixte.

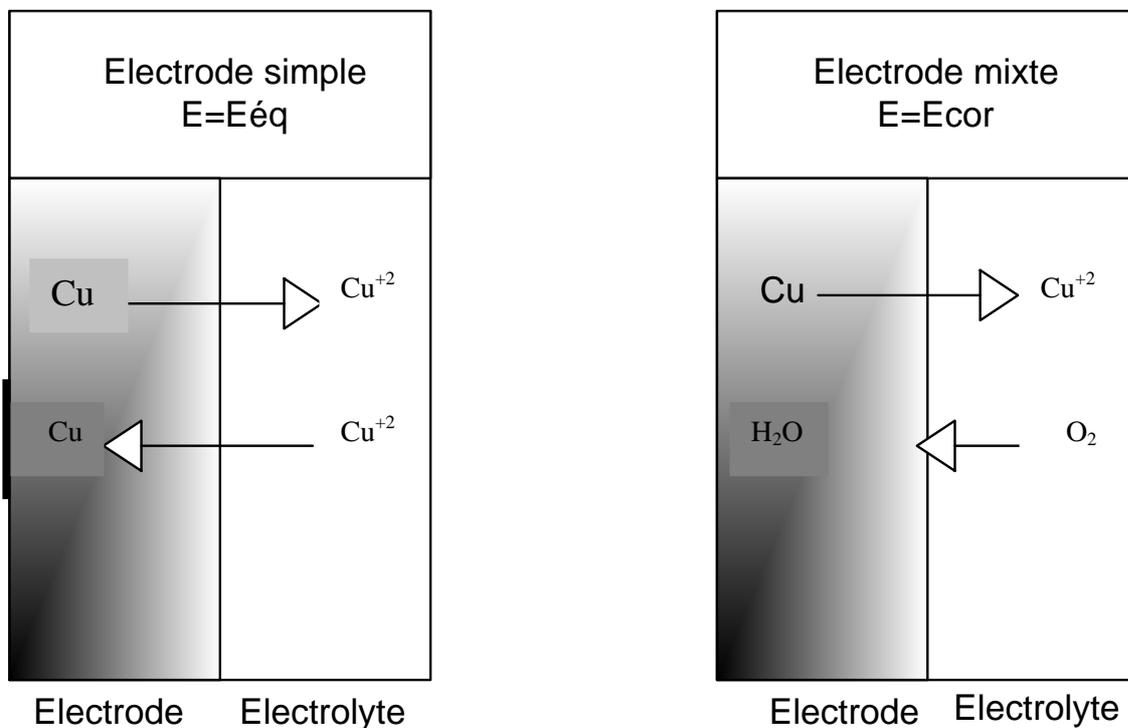


Fig- 19 : Electrodes simple et mixte

#### 4. CINÉTIQUE DES RÉACTIONS ÉLECTROCHIMIQUES

La vitesse d'une réaction électrochimique, se traduit par l'apparition ou la disparition, pendant un temps donné, d'un certain nombre d'électrons à l'interface métal/solution ; elle est directement mesurée par la densité du courant  $i = I/S$ , rapport de l'intensité du courant à l'aire de l'électrode considérée. Elle est fonction de l'écart de tension entre le potentiel réactionnel  $E$  et le potentiel d'équilibre  $E_{\text{EQ}}$ .

L'écart est positif lorsque  $E > E_{EQ}$ , c'est à dire lorsque la réaction a lieu dans le sens de l'oxydation (perte d'électron) ; il est négatif lorsque la réaction a lieu dans le sens de la réduction (gain d'électron). Cette vitesse de réaction dépend de la cinétique de chacune des étapes de la réaction électrochimiques, correspondant :

- Au transfert d'électron entre le métal et la solution ; cette cinétique est contrôlée par le transfert de charge (cas de la corrosion de l'acier en milieu acide).
- Au transfert de matière dans la solution, dans ce cas la cinétique est contrôlée par le transfert de masse (cas de la corrosion de l'acier en milieu neutre aéré).

#### 4.1 Equation de Butler – Volmer cas d'une électrode simple [17, 18] :

La vitesse d'une réaction électrochimique, peut être définie comme le nombre de moles d'atomes réagissant par unité de temps et de surface d'électrode.

Dans le cas des réactions électrochimiques, qui mettent en jeu un transfert de charges, l'équation de Butler – Volmer permet d'établir une relation entre le potentiel et la densité du courant dans le cas de la réaction suivante (cas d'électrode simple) :



D'après la loi de Faraday, la densité du courant à l'électrode  $i$ , et proportionnelle à la vitesse de réaction  $V$  :

$$i = z \times F \times V \quad (\text{EQ} - 4)$$

avec

$i$  : densité de courant de transfert de charges ( $\text{A.m}^{-2}$ )

$z$  : la valence du métal

$F$  : constante de Faraday ( $96500 \text{ C.mol}^{-1}$ )

$V$  : vitesse de réaction ( $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$ )

Comme la réaction peut se dérouler dans les deux sens, la vitesse globale correspond à la différence entre la vitesse de l'oxydation de l'espèce Red (réaction anodique) et la réduction de l'espèce Ox (réaction cathodique) :

$$i = z \times F \times (V_a - V_c) \quad (\text{EQ} - 5)$$

Les vitesses de réaction sont proportionnelles aux concentrations des espèces réagissantes et dépendent des enthalpies libre d'activation en suivant la loi d'Arrhenius :

$$- \text{ Pour la réaction anodique : } V_a = k_{\text{Red}} C_{\text{Red}} \exp\left(\frac{-\Delta G_a^\ominus}{RT}\right) \quad (\text{EQ} - 6)$$

$$- \text{ Pour la réaction cathodique : } V_c = k_{\text{Ox}} C_{\text{Ox}} \exp\left(\frac{-\Delta G_c^\ominus}{RT}\right) \quad (\text{EQ} - 7)$$

Où  $k_{Red}$  et  $k_{Ox}$  sont des constantes de vitesses,  $C_{Red}$  et  $C_{Ox}$  les concentrations en espèces réagissantes,  $\Delta G_a^\ominus$  et  $\Delta G_c^\ominus$  les variations des enthalpies libre d'activation électrochimiques des réactions anodique et cathodique,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température.

Quand une quantité d'électricité  $Q = z F$  passe entre deux points, entre lesquels la différence de potentiel est  $\Delta\Phi$ , l'énergie mise en jeu est  $z F \Delta\Phi$ . Une fraction de cette énergie va servir à diminuer ou augmenter l'enthalpie libre d'activation. Dans le cas d'une oxydation l'enthalpie libre d'activation va être diminuée d'une fraction d'énergie  $\alpha z F \Delta\Phi$  et l'enthalpie électrochimique ( $\Delta G_a^\ominus$ ) devient :

$$\Delta G_a^\ominus = (\Delta G_a^\ominus)_0 - \alpha z F \Delta\Phi \quad (\text{EQ} - 8)$$

Dans le cas de la réduction, l'enthalpie libre d'activation va être augmentée d'une fraction d'énergie  $(1-\alpha) z F \Delta\Phi$  et l'enthalpie électrochimique ( $\Delta G_c^\ominus$ ) devient :

$$\Delta G_c^\ominus = (\Delta G_c^\ominus)_0 + (1-\alpha) z F \Delta\Phi \quad (\text{EQ} - 9)$$

avec

$\Delta\Phi$  : représente la variation de potentiel à l'interface métal – solution

$\alpha$  : le coefficient de transfert de charge entre les deux réactions partielles anodique et cathodique

$(\Delta G_a^\ominus)_0$  et  $(\Delta G_c^\ominus)_0$  : les enthalpies libre d'activation lorsque  $\Delta\Phi=0$ , sont dites les enthalpies libres chimiques d'activation qui ne dépendent pas de potentiel.

On remplace les équations 6 et 7 dans 4 et 5, cela donne :

□ Pour la réaction anodique :

$$V_a = k_{Red} C_{Red} \exp\left(\frac{\alpha \times z F \Delta\Phi}{RT}\right) \times \exp\left(\frac{-(\Delta G_a^\ominus)_0}{RT}\right) \quad (\text{EQ} - 10)$$

En terme de densité de courant :

$$i_a = z F \times k_{Red} C_{Red} \exp\left(\frac{\alpha \times z F \Delta\Phi}{RT}\right) \times \exp\left(\frac{-(\Delta G_a^\ominus)_0}{RT}\right) \quad (\text{EQ} - 11)$$

☞ Pour la réaction cathodique :

$$V_c = k_{Ox} C_{Ox} \exp\left(\frac{-(1-\alpha) \times z F \Delta\Phi}{RT}\right) \times \exp\left(\frac{-(\Delta G_c^\ominus)_0}{RT}\right) \quad (\text{EQ} - 12)$$

En terme de densité de courant :

$$i_c = z F \times k_{Ox} C_{Ox} \exp\left(\frac{-(1-\alpha) \times z F \Delta\Phi}{RT}\right) \times \exp\left(\frac{-(\Delta G_c^\ominus)_0}{RT}\right) \quad (\text{EQ} - 13)$$

Le potentiel de l'électrode  $E$  est mesuré par rapport à une électrode de référence dont le potentiel  $E_{ref}$  est constant.

$$\Delta\Phi = E - E_{ref} \quad (\text{EQ} - 14)$$

En regroupant les termes qui ne dépendent pas de potentiel E dans les constantes suivantes :

$$k'_{Red} = k_{Red} \exp\left(\frac{-(\Delta G_a^\ominus)_0 + (-\alpha \times zF) \times E_{ref}}{RT}\right) \quad (\text{EQ} - 15)$$

$$k'_{Ox} = k_{Ox} \exp\left(\frac{-(\Delta G_c^\ominus)_0 + ((1-\alpha)zF) \times E_{ref}}{RT}\right) \quad (\text{EQ} - 16)$$

on obtient la vitesse de réaction globale V :

$$V = V_a - V_c = k'_{Red} C_{Red} \exp\left(\frac{\alpha \times zF \times E}{RT}\right) - k'_{Ox} C_{Ox} \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \times zF \times E}{RT}\right) \quad (\text{EQ} - 17)$$

ou encore en terme de densité de courant d'échange i :

$$i = i_a - i_c = zF \times k'_{Red} C_{Red} \exp\left(\frac{\alpha \times zF \times E}{RT}\right) - zF \times k'_{Ox} C_{Ox} \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \times zF \times E}{RT}\right) \quad (\text{EQ} - 18)$$

la relation 16 correspond à l'équation de Butler – Volmer pour les réactions d'électrodes simple dont la vitesse de réaction est proportionnelle à la concentration des réactifs.

Lorsque la réaction d'oxydo-réduction est à l'équilibre, la densité du courant d'échange i (ou la vitesse globale V) est nulle. Cela ne signifie pas " qu'il ne se passe rien " mais seulement qu'il y a égalité des réactions partielles anodique et cathodique.

$$i = i_a + i_c = 0$$

$$(i_a)_{EQ} = (i_c)_{EQ} = i_0 \quad (\text{EQ} - 19)$$

avec  $i_0$  est la densité de courant d'échange de la réaction d'électrode à l'équilibre. le potentiel E est alors égal au potentiel d'équilibre  $E_{EQ}$ .

☞ Sous condition d'équilibre, la concentration des espèces impliquées dans la réaction de transfert de charge est la même à la surface de l'électrode qu'à l'intérieur de la solution :

$$(C_{Red})_{sur} = (C_{Red})_{sol}$$

$$(C_{Ox})_{sur} = (C_{Ox})_{sol}$$

L'équation 17 devient :

$$i_0 = zF \times k'_{Red} (C_{Red})_{sol} \exp\left(\frac{\alpha \times zF \times E_{EQ}}{RT}\right) = zF \times k'_{Ox} (C_{Ox})_{sol} \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \times zF \times E_{EQ}}{RT}\right) \quad (\text{EQ} - 20)$$

☞ Les densités de courants anodique et cathodique, hors conditions d'équilibre se présentent sous la forme suivante :

$$i_a = zF \times k'_{Red} (C_{Red})_{sur} \exp\left(\frac{\alpha \times zF \times E}{RT}\right) \quad (\text{EQ} - 21)$$

$$i_c = zF \times k'_{Ox} (C_{Ox})_{sur} \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \times zF \times E}{RT}\right) \quad (\text{EQ} - 22)$$

Les densités de courant partiel anodique et cathodique peuvent être écrites en fonction de courant d'échange à l'équilibre  $i_0$  :

☞ Pour la réaction anodique :

$$\frac{i_a}{i_0} = \frac{(C_{Red})_{sur}}{(C_{Red})_{sol}} \frac{\exp\left(\frac{\alpha \times z F \times E}{RT}\right)}{\exp\left(\frac{\alpha \times z F \times E_{EQ}}{RT}\right)}$$

$$i_a = i_0 \times \exp\left(\frac{\alpha \times z F \times (E - E_{EQ})}{RT}\right) \quad (\text{EQ} - 23)$$

☞ Pour la réaction cathodique :

$$\frac{i_c}{i_0} = \frac{(C_{Ox})_{sur}}{(C_{Ox})_{sol}} \frac{\exp\left(-\frac{(1-\alpha) \times z F \times E}{RT}\right)}{\exp\left(-\frac{(1-\alpha) \times z F \times E_{EQ}}{RT}\right)}$$

$$i_c = i_0 \times \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \times z F \times (E - E_{EQ})}{RT}\right) \quad (\text{EQ} - 24)$$

D'où on obtient une nouvelle forme de l'équation de Butler – Volmer :

$$i = i_0 \times \exp\left(\frac{\alpha \times z F \times (E - E_{EQ})}{RT}\right) - i_0 \times \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \times z F \times (E - E_{EQ})}{RT}\right) \quad (\text{EQ} - 25)$$

En terme de surtension (l'écart de potentiel par rapport à la valeur de l'équilibre):  $\eta = E - E_{EQ}$

L'équation 25 devient :

$$i = i_0 \times \exp\left(\frac{\alpha \times z F \times \eta}{RT}\right) - i_0 \times \exp\left(-\frac{(1-\alpha) \times z F \times \eta}{RT}\right) \quad (\text{EQ} - 26)$$

## 4.2 Coefficients de Tafel :

A partir de l'équation de Butler – Volmer (EQ – 26), on peut définir les coefficients de Tafel anodique et cathodique comme suit :

- Anodique :  $\beta_a = \frac{RT}{\alpha \times z F}$

- Cathodique :  $\beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha) \times z F}$

ce qui donne lorsque on les remplace dans l'équation (EQ – 26) :

$$i = i_0 \times \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) - i_0 \times \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (\text{EQ} - 27)$$

L'équation 27 est la forme la plus courante de l'équation de Butler – Volmer. Elle s'applique aux réactions d'électrode dont la vitesse est entièrement contrôlée par le transfert de charge à l'interface. Appelée parfois réaction contrôlée par activation ou surtension d'activation.

### 4.3 Droites de Tafel :

Pour déterminer expérimentalement les paramètres cinétiques  $i_0$ ,  $\beta_a$  et  $\beta_c$ , une présentation logarithmique de la densité de courant est en générale préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de  $i$  et la surtension, lorsque cette dernière en valeur absolue est suffisamment élevée, l'une ou l'autre des réactions anodique et cathodique de l'équation de Butler – Volmer (EQ – 27) devient rapidement négligeable.

Dans le cas d'une surtension  $\eta_a$  anodique, on aura donc :

$$i_a = i_0 \times \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right)$$

Et pour une surtension  $\eta_c$  cathodique :

$$i_c = i_0 \times \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right)$$

On a dans ce cas :

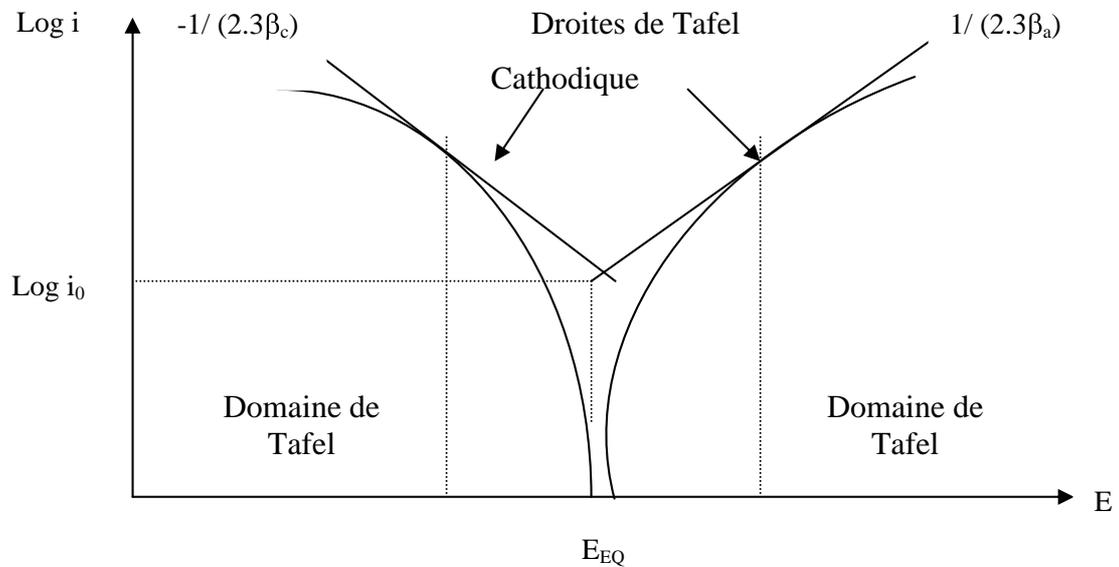
$$\eta_a = \beta_a \text{Ln}\left(\frac{i_a}{i_0}\right)$$

$$\eta_c = -\beta_c \text{Ln}\left(\frac{i_c}{i_0}\right)$$

Soit encore pour la branche anodique :  $\text{Log}(i_a) = \frac{\eta_a}{2.3\beta_a} + \text{Log}(i_0)$  (EQ – 28)

Et pour la branche cathodique :  $\text{Log}(i_c) = -\frac{\eta_c}{2.3\beta_c} + \text{Log}(i_0)$  (EQ – 29)

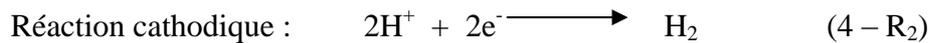
Les relations 28 et 29 sont les droites de Tafel anodique et cathodique qui décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation générale de Butler – Volmer (EQ – 27). La représentation  $\text{Log}(i)$  en fonction de  $E$  est couramment utilisée pour la détermination des paramètres cinétiques  $i_0$ ,  $\beta_a$  et  $\beta_c$ . L'intersection des droites de Tafel des relations 26 et 27 qui correspond à  $i_a = i_c = i_0$  et à des surtensions  $\eta_a$  et  $\eta_c$  nulles ( $E = E_{EQ}$ ) permet en effet sur une représentation de ce type, une détermination graphique de la valeur de densité de courant d'échange à l'équilibre comme illustré dans la figure suivante.



## Courbe Log $i$ en fonction de potentiel $E$ et droites de Tafel ( échelle semi-Log )

### 4.4 Equation de Butler – Volmer cas d’une électrode mixte [17, 18] :

L’équation de Butler – Volmer applicable à une électrode mixte, est développée à partir d’un cas courant : la corrosion du fer dans l’acide chlorhydrique, en absence de gradient de concentration. Deux réactions électrochimiques sont possibles :



L’électrode sur la quelle on fait l’étude est l’électrode de travail du fer, branchée dans une cellule électrochimique, puis lorsque on applique un potentiel, il résulte une densité de courant mesurable :

$$i = i_{aFe} + i_{cH} \quad (\text{EQ} - 30)$$

Au potentiel de corrosion ( $E = E_{\text{cor}}$ ), la densité de courant  $i$  est nulle

$$i = i_{aFe} + i_{cH} = 0 \quad (\text{EQ} - 31)$$

On suppose d’une part, que l’étape limitante est le transfert de charge, et d’autre part que les cinétiques des deux réactions partielles sont indépendantes.

La densité de courant partielle de chaque réaction obéit à l’équation de Butler – Volmer :

$$i_{Fe} = i_{aFe} + i_{cFe} = i_{0Fe} \exp\left(\frac{\eta_{Fe}}{\beta_{aFe}}\right) - i_{0Fe} \exp\left(\frac{-\eta_{Fe}}{\beta_{cFe}}\right) \quad (\text{EQ} - 32)$$

$$i_H = i_{aH} + i_{cH} = i_{0H} \exp\left(\frac{\eta_H}{\beta_{aH}}\right) - i_{0Fe} \exp\left(\frac{-\eta_H}{\beta_{cH}}\right) \quad (\text{EQ} - 33)$$

Dans ces équations, les surtensions  $\eta_H$  et  $\eta_{Fe}$  sont définies par :

$$\eta_H = E - E_{EQH}$$

$$\eta_{Fe} = E - E_{EQFe}$$

Les combinaisons des équations (31, 32 et 33) donne l'équation qui définit la densité de courant de corrosion  $i_{cor}$  :

$$i_{0Fe} \exp\left(\frac{E_{cor} - E_{EQFe}}{\beta_{aFe}}\right) = i_{0H} \exp\left(-\frac{E_{cor} - E_{EQH}}{\beta_{cH}}\right) = i_{cor} \quad (\text{EQ} - 34)$$

La densité de courant de corrosion est égale à la densité de courant partiel anodique ou partiel de corrosion. Sa valeur dépend des paramètres cinétiques des deux réactions d'électrodes impliquées :

$$i_{cor} = i_{aFe}(E_{cor}) = -i_{cH}(E_{cor}) \quad (\text{EQ} - 35)$$

Au potentiel de corrosion, la vitesse de corrosion  $V_{cor}$  du fer vaut :

$$V_{cor} = \frac{i_{aFe}}{2F} = \frac{i_{cor}}{2F} \quad (\text{EQ} - 36)$$

l'équation de Butler – Volmer de l'électrode mixte fer – hydrogène

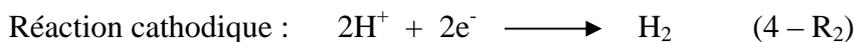
$$i = i_{cor} \exp\left(\frac{\eta}{\beta_{aFe}}\right) - i_{cor} \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_{cH}}\right) \quad (\text{EQ} - 37)$$

#### 4.5 Potentiel de corrosion :

Un système de corrosion est en effet constitué en général par deux réactions électrochimiques couplées correspondant l'une à l'oxydation du métal, par exemple :



Et l'autre à la réduction de l'oxydant présent dans la solution, par exemple :

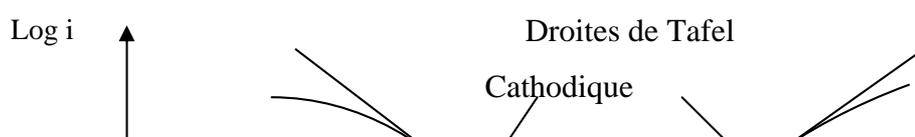


La réaction globale de l'attaque du métal est :



Dans ce cas à la place de la densité de courant d'échange à l'équilibre  $i_0$  et du potentiel d'équilibre de l'électrode  $E_{EQ}$ , on parlera de la densité de courant de corrosion  $i_{cor}$  et de potentiel de corrosion  $E_{cor}$  qui sera tel qu'en absence de courant extérieur on aura égalité des valeurs absolue des densités de courants anodique de dissolution et cathodique de réduction ( $i_{cor} = i_{aFe}(E_{cor}) = -i_{cH}(E_{cor})$ ).

La représentation Log (i) en fonction de E prend le nom de courbe de polarisation qui résulte de la somme de la courbe anodique du réducteur et de la courbe cathodique de l'oxydant. De même que pour un système à une électrode simple l'une ou l'autre de ces réactions devient rapidement négligeable lorsque on s'éloigne du potentiel  $E_{cor}$ , et la courbe rejoint le domaine de Tafel correspondant comme illustré à la figure suivante.



## Représentation schématique d'un système de corrosion ( échelle semi-Log )

### 5. MESURE DE LA VITESSE DE CORROSION

Comme pour toute réaction électrochimique, la cinétique d'une réaction de corrosion peut être contrôlée, voire limitée par la vitesse d'une des étapes réactionnelles.

❖ Corrosion contrôlée par le transfert de charge (électrons) à l'interface métal – solution.

C'est le cas par exemple l'électrode du fer se corrodant dans un milieu acide.

❖ Corrosion limitée par le transfert de matière (l'oxydant). C'est le cas de l'acier se corrodant dans un milieu aqueux neutre et aéré.

Existe deux types d'essais (méthodes) expérimentales qui servent à déterminer la vitesse de corrosion en milieu liquide :

- ✓ Les essais par immersion.
- ✓ Les essais par électrochimie.

#### 5.1 Essais par immersion [17, 18] :

Ce type d'essai regroupe différentes méthodes utilisées pour mesurer la masse corrodée

(gravimétrie), analyse de la solution (taux de fer), mesure de volume d'oxygène consommé ou le volume d'hydrogène produit.

L'échantillon est placé sur un support non métallique, pesé au préalable ( $P_1$ ), puis plongé dans une solution corrosive maintenue à température constante. Après une certaine période d'exposition bien définie, l'échantillon est retiré puis nettoyé afin d'éliminer les produits de corrosion. Une fois

l'échantillon est bien nettoyé et pesé ( $P_2$ ), on procède à la mesure de la perte du poids ( $m$ ) de l'échantillon qui est égale à :  $m = P_2 - P_1$ .

Le taux de corrosion ( vitesse de corrosion) se définit comme une perte de poids par unité de surface et de temps. Ce taux s'exprime par la relation suivante :

$$V_{cor} = 534 \times \frac{m}{D \times t \times A} \quad (\text{EQ} - 38)$$

avec

$V_{cor}$  : la vitesse de corrosion en pouce par année

$m$  : perte de poids en mg

$A$  : surface de l'échantillon en pouce carrée

$D$  : densité de l'acier en gr par  $\text{cm}^3$

$t$  : temps d'exposition en heure

## 5.2 Essais électrochimiques [17, 18] :

Les essais par immersion ne donnent pas d'indication sur les mécanismes réactionnels et s'avèrent extrêmement long dans des milieux peu corrosifs.

Les essais électrochimiques n'ont pas ces inconvénients. Dans le cas des réactions qui sont contrôlées par des réactions de transfert de charges, on distingue deux méthode expérimentales :

- ✓ L'extrapolation des droites de Tafel.
- ✓ La mesure de la résistance de polarisation.

### 5.2.1 Extrapolation des droites de Tafel :

Cette méthode consiste à utiliser la courbe de Tafel anodique et la courbe de de Tafel cathodique pour obtenir la valeur de potentiel de corrosion et la valeur correspondante de la densité de courant de corrosion.

L'équation de Butler – Volmer de l'équation (EQ – 37), pour un système ne comportant qu'une seule réaction anodique et cathodique est comme suit :

$$i = i_{cor} \exp\left(\frac{\eta}{\beta_{aFe}}\right) - i_{cor} \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_{cH}}\right) \quad (\text{EQ} - 37)$$

Si la polarisation  $\eta$  dépasse en valeur absolue, 50 à 100 millivolts, et dans une direction de polarisation donnée, le second terme de l'équation de Butler – Volmer devient négligeable, et le courant mesurée correspond au courant partiel anodique ou cathodique.

L'extrapolation de la droite de Tafel vers le potentiel fournit alors la valeur de  $I_{cor}$ .

Puis par la loi de Faraday on détermine la vitesse de corrosion de l'échantillon au repos dans la solution corrosive.

Par exemple : la région de Tafel cathodique de l'équation de Butler – Volmer correspond à l'équation suivante :

$$i = -i_{cor} \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_{cH}}\right)$$

au potentiel de corrosion ( $\eta$ ), le courant de corrosion vaut  $I = I_{cor}$  et la vitesse de corrosion

$$V_{cor} = \frac{I_{cor}}{zFA} \quad \text{avec} \quad i_{cor} = \frac{I_{cor}}{A} \quad \text{et } A : \text{ la surface de l'électrode de travail}$$

**NB :**

Les conditions d'application de la méthode d'extrapolation des droites de Tafel sont:

- ☞ Corrosion uniforme du métal,
- ☞ produits de corrosion sous forme d'ions dissous (soluble dans le milieu corrosif),
- ☞ mécanisme réactionnel indépendant du potentiel,
- ☞ absence total de l'effet de transfert de masse (matière),
- ☞ effets ohmiques très négligeable.

### 5.2.2 Résistance de polarisation [17, 18] :

La technique de résistance de polarisation évite certaines difficultés liées à la méthode d'extrapolation des droites de Tafel, pour déterminer la vitesse de corrosion.

Cette méthode est utilisée dans le cas d'une surtension  $\eta$  relativement faible, il est admissible de remplacer les exponentielles de la relation (EQ – 37) par leurs développements limités au premier ordre ( $e^x = 1+x$  et  $e^{-x} = 1-x$ ).

On obtient alors :

$$i = i_{cor} \left[ \left(1 + \frac{\eta}{\beta_a}\right) - \left(1 - \frac{\eta}{\beta_c}\right) \right] \quad (\text{EQ} - 39)$$

$$\text{soit} \quad i = i_0 \times \eta \left( \frac{1}{\beta_a} + \frac{1}{\beta_c} \right)$$

On a donc une relation linéaire entre le courant et le potentiel et par analogie avec la loi d'Ohm on définit une résistance de polarisation  $R_p$  :

$$R_{p \text{ cor}} = \frac{1}{i_{cor}} \times \frac{\beta_a \times \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \quad (\text{EQ} - 40)$$

La mesure de la résistance de polarisation  $R_p$  en  $\Omega m^2$  au potentiel de corrosion permet de déterminer  $i_{cor}$ , puis  $V_{cor}$

# 1. METHODES D'ECHANTILLONAGES

## 1.1 Echantillon solide :

Le prélèvement des échantillons corrodés aux fins d'analyse et d'expertise au laboratoire, doit être réalisé avec soin afin d'aboutir à l'objectif qui est la recherche des causes de la corrosion car les dépôts et les produits de corrosion constituent les éléments précieux pour déceler le type et la forme de la corrosion [19].

Les conseils à respecter pour le prélèvement des échantillons suivant la procédures API, sont :

⇒ Il est déconseillé de nettoyer l'échantillon, de quelque manière que ce soit, chimiquement

ou mécaniquement, en générale il ne faut même pas le rincer.

⇒ Prélever les produits de corrosion à l'aide d'une grattoir en plastique et non métallique.

⇒ S'il existe des dépôts non adhérents, les prélever dans un sachet plastique afin d'éviter

leur perte durant le transport de l'échantillon corrodé.

⇒ Il faut choisir les prélèvements les plus représentatifs de tous l'échantillon corrodé.

⇒ Eviter de découper les échantillons au chalumeau ou par toute autre méthode élevant la

température du métal, qui risque de modifier sa structure.

⇒ Procéder à l'analyse des produits de corrosion par différentes méthodes

physico-chimiques (diffraction X pour produit cristallisé, fluorescence X pour la recherche des éléments).

## 1.2 Echantillon liquide :

Le prélèvement des échantillons liquides s'effectuer selon la procédure API comme suit :

⇒ Dans le cas d'un échantillonnage en surface pour une eau produite ou injectée, les

**échantillons seront prélevés après une période de dégorgement du puits de quelques heures.**

**⇒ Prélever l'échantillon dans un flacon en plastique dit stable (en polyéthylène haute**

**pression), préalablement lavé, séché [19].**

**⇒ Remplir le flacon à l'aide d'un tube plongeur non métallique (verre de préférence).**

**⇒ Laisser déborder 3 à 4 fois, puis fermer rapidement pour éviter la pénétration d'air.**

**⇒ Si les délais d'acheminement vers un laboratoire spécialisé sont très longues, il faut**

**entouré de glace l'échantillon dans une caisses isotherme afin de limiter l'évolution parfois rapide de l'échantillon.**

## **2. EVALUATION DE L'AGRESSIVITE DE L'EAU**

Les eaux naturelles ne sont pas purs et contiennent différents éléments chimiques dissous dont le plus fréquent est le bicarbonate de calcium [20, 21].

L'équilibre pratique de ce sel avec le dioxyde de carbone est régi par des lois assez complexes et son déplacement peut créer des réactions chimiques de dissolution de carbonate de calcium (agressivité) ou d'entartrage qui peuvent se superposer aux réactions simples électrochimiques de corrosion qui sont spécifiques des métaux.

Le bicarbonate de calcium, existe à l'état instable en solution aqueuse  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  il tend à perdre de l'acide carbonique et à précipiter le calcaire.



Afin d'étudier, et surtout de prévoir le comportement d'une eau donnée, il a été introduit la notion de pH d'équilibre ou pH de saturation, appelé  $\text{pH}_{\text{sat}}$ , qui correspond à un équilibre physico-chimique parfait des bicarbonates de calcium en solution, et donc à la disparition de toute tendance incrustante ou agressive.

Le  $\text{pH}_{\text{sat}}$  d'une eau dépend de :

- La teneur des bicarbonates

- La teneur en calcium
- La température de service.

La méthode de détermination de l'agressivité d'une eau s'effectue comme suit :

1- Détermination des paramètres et les éléments suivants :

- La teneur des bicarbonates :  $[\text{HCO}_3^-] = (\text{HCO}_3^-) / M_{\text{HCO}_3^-} = 170.8/61 = 0.0038 \text{ mol/l}$
- La teneur en calcium :  $[\text{Ca}^{2+}] = (\text{Ca}^{2+}) / M_{\text{Ca}^{2+}} = 154.7/40 = 0.0028 \text{ mol/l}$
- Le pH de l'eau : 7.60
- Prélevé la température de l'eau en service : 40 à 45 degré C.

2 – Calcul du  $\text{pH}_{\text{sat}}$  par la relation de Langelier qui exprime un indice dit de saturation, donné par l'équation suivante :

$$I_{\text{sat}} = \text{pH}_{\text{réel}} - \text{pH}_{\text{sat}}$$

Où :

Le  $\text{pH}_{\text{réel}}$  est le pH mesuré de l'eau,

Le  $\text{pH}_{\text{sat}}$  représente le pH d'équilibre de l'eau qui est déterminé par la relation suivante :

$$\text{pH}_{\text{sat}} = \text{pK}'_2 - \text{pK}'_s - \text{Log}(1/[\text{HCO}_3^-]) - \text{Log}(1/[\text{Ca}^{2+}])$$

avec :  $\text{pK}'_2$  et  $\text{pK}'_s$  sont des constantes qui dépendent de la température, de la force ionique ( $\mu$ ) et de l'activité des ions ( $\varepsilon$ ). Pour eau peu minéralisée,  $\mu=0.0001$  et  $\varepsilon = 0.0098$ .

$$\text{pK}'_2 = \text{pK}_2 - 2\varepsilon, \text{ pour } T = 40 \text{ à } 45 \text{ degré C } \quad \text{pK}_2 = 10.22$$

$$\text{pK}'_s = \text{pK}_s - 4(\mu)^{1/2}, \text{ pour } T = 40 \text{ à } 45 \text{ degré C } \quad \text{pK}_s = 8.154$$

$$\text{D'où : } \text{pH}_s = 7.04$$

☞ Si  $I_s$  obtenu est positif, l'eau est incrustante (entartrante) c'est à dire à une tendance à la formation de dépôts de  $\text{CaCO}_3$ .

☞ Si  $I_s$  obtenu est négatif, l'eau est agressive (corrosive) c'est à dire à une tendance à la dissolution de  $\text{CaCO}_3$ .

Mais cet indice de Langelier ne donne qu'une indication relative et surtout qualitative, et ne permet pas de savoir le degré de saturation est suffisant pour donner un dépôt appréciable ou non. C'est pourquoi, afin d'obtenir des indications plus précise, on utilise une notation différente, appelée indice de stabilisation de Ryznar :

$$I_{\text{Stabilisation}} = 2 \text{pH}_{\text{sat}} - \text{pH}_{\text{réel}}$$

Cet indice permet non seulement de différencier aisément et sans erreur, une eau entartrante d'une eau agressive ou d'une eau stable, mais aussi d'évaluer l'importance de l'entartrage ou de l'agressivité comme le montre le tableau V.

Indice de Ryznar	Nature de l'eau
------------------	-----------------

$I > 8.7$	Eau très agressive
$6.9 < I < 8.7$	Eau moyennement agressive
$5.8 < I < 6.9$	Eau stables
$3.7 < I < 5.8$	Eau entartrantes
$I < 3.7$	Eau très entartrante

Tableau V : Nature de l'eau en fonction de l'indice de Ryznar

### 3. ANALYSE DES GAZ DISSOUS

#### 3.1 Le CO<sub>2</sub> [6] :

Il doit être déterminé sur chantier, car la matière organique contenue dans l'eau peut entraîner une augmentation de CO<sub>2</sub>, et si l'eau contient de la matière végétale, on peut avoir une diminution de CO<sub>2</sub> à la suite des réactions photosynthétiques.

Il comprend le CO<sub>2</sub> dissous et le CO<sub>2</sub> des bicarbonates.

La teneur en CO<sub>2</sub> dissoute dans l'eau est déterminé par titrage à l'aide d'une solution basique en présence de phénolphtaleine, l'ensemble est livré sous forme d'ampoule de dosage, lorsque tout le CO<sub>2</sub> libre a été consommé, la solution devient rose.

#### 3.2 Le H<sub>2</sub>S [6] :

On prélève 10 à 20 ml dans un tube à essai, on coiffera le tube avec un papier buvard imbibé avec une solution d'acétate de plomb, le noircissement du papier indique la présence de H<sub>2</sub>S.

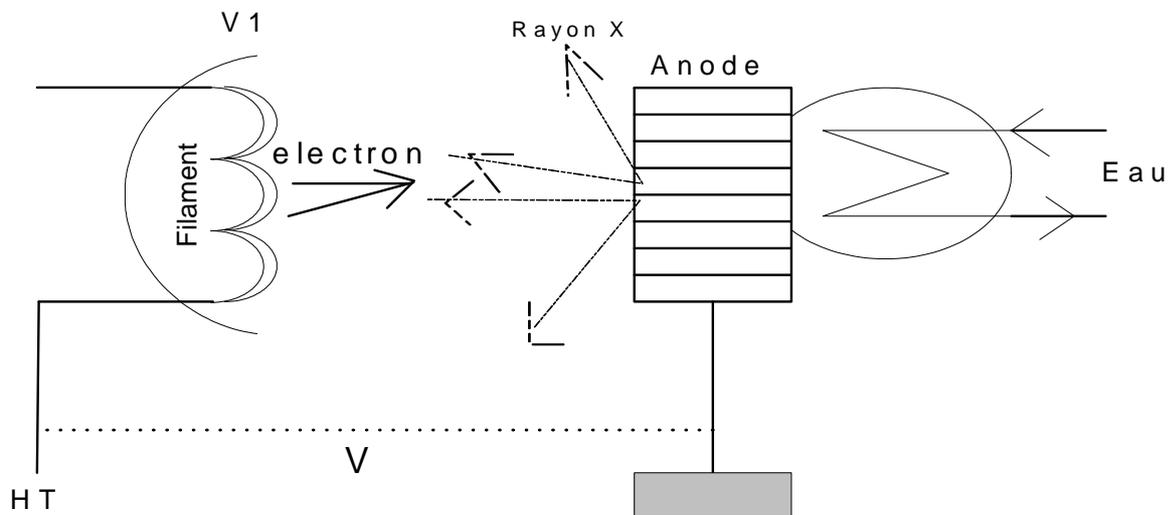
## 4. METHODE DE DIFRACTION DES RAYONS X

La diffraction des rayons X c'est une technique d'analyse non destructive, axée vers la détermination des structures cristalline, elle s'étend plus vers le domaine de la métallurgie.

Elle permet une meilleure connaissance des matériaux métallique du point de vue microstructure et comportement mécanique. C'est donc une technique qui intéresse les métallurgistes et également les mécanicien [22].

Les rayons X sont produit par l'interaction d'électron avec une cible métallique. Ces électrons sont émis par un filament chauffé par effet joule. Ils sont accélérés par un champ électrique crée par une

différence de potentiel  $V$  entre une cathode constituée par le filament et une anode constituée par la cible (fig.20).



**Fig- 20 : production rayon X**

De l'énergie cinétique des électrons, seule une petite partie inférieure à 1% transformée en rayon X, le reste se retrouvant principalement sous forme de chaleur.

Pour évacuer cette chaleur, un refroidissement de l'anode est nécessaire par l'eau.

Les méthodes de diffraction utilisent soit le spectre continu, soit la raie monochromatique.

Dans ce dernier cas, on utilise généralement le spectre continu en interposant à la sortie du tube un filtre ou un monochromateur. Cette technique de diffraction est appelée la méthode des poudres, tire son nom du fait que l'échantillon examiné est broyé en poudre fine constitué des particules orientées au hasard.

Le faisceau de rayon X est monochromatique et il n'y aura diffraction que lorsque ce faisceau fait un angle  $\theta$  avec une famille de plans. Ces faisceaux forment des cônes de demi angles au sommet  $2\theta$ .

Dans un diffractomètre, l'échantillon est plan, la source de rayon X est fixe et placée sur le cercle du diffractomètre. Le plan de référence de l'échantillon passe par l'axe du diffractomètre et tourne à une vitesse  $\omega$ .

Après réglage d'origine, lorsque l'échantillon fait un angle  $\theta$  avec le faisceau incident, la fente de détection se trouve en  $2\theta$ . La rotation de l'ensemble échantillon et détection se fait soit de façon continue, soit par le système pas à pas. Le signal de rotation est relié à un enregistreur de défilement continu ( fig.21) et stocké dans la mémoire d'un ordinateur ce qui permet ensuite d'effectuer des calculs, ou transmis sur une imprimante.

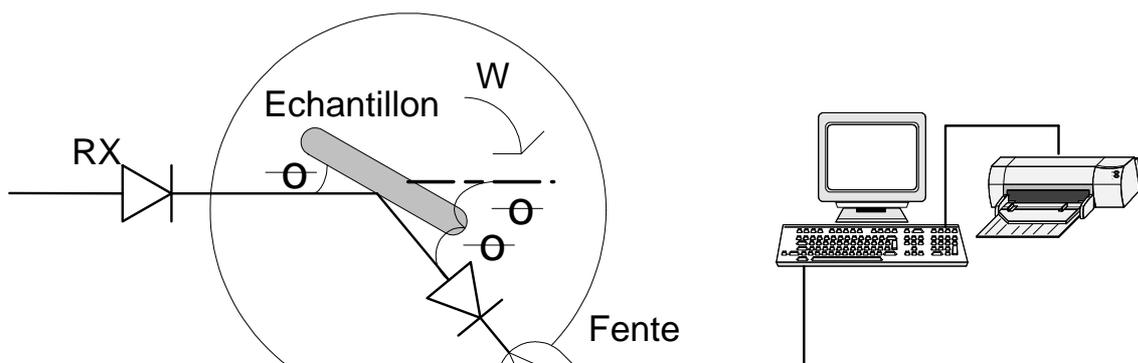


Fig- 21 : schéma de principe d'un diffractometre RXD

## 5. THERMOMETRIE

La connaissance des profils de température dans les conditions statique et dynamique des puits producteurs et injecteurs d'eau (fig. 22 et 23), et l'évolution de ce profil en fonction de débit d'eau produit (fig.24), est nécessaire, afin d'évaluer le fonctionnement interne du puits. Elle permet également de [23] :

- ✓ Localiser les entrées de fluide,
- ✓ définir la profondeur minimale de production,
- ✓ vérifier l'état des équipements de la complétion,
- ✓ déterminer le gradient de température géométrique.

Généralement cette opération est réalisée par une équipe spécialisée, à l'aide d'une sonde de température à haute résolution avec un enregistrement graphique descendue dans le puits par le wire-line (travail au câble).

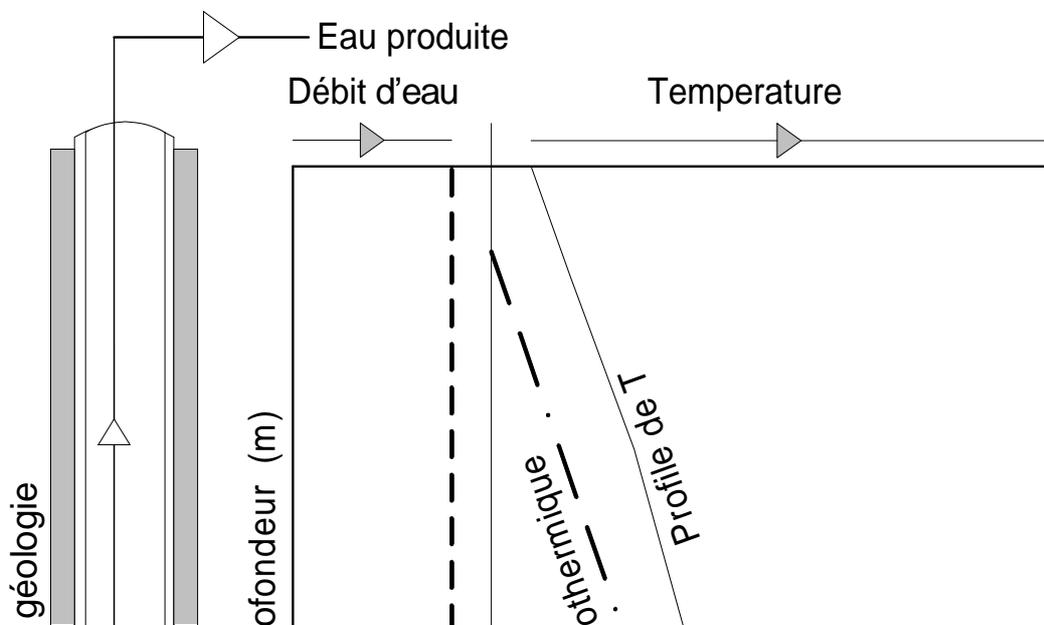


Fig- 22 : profil de température d'un puits producteur d'eau

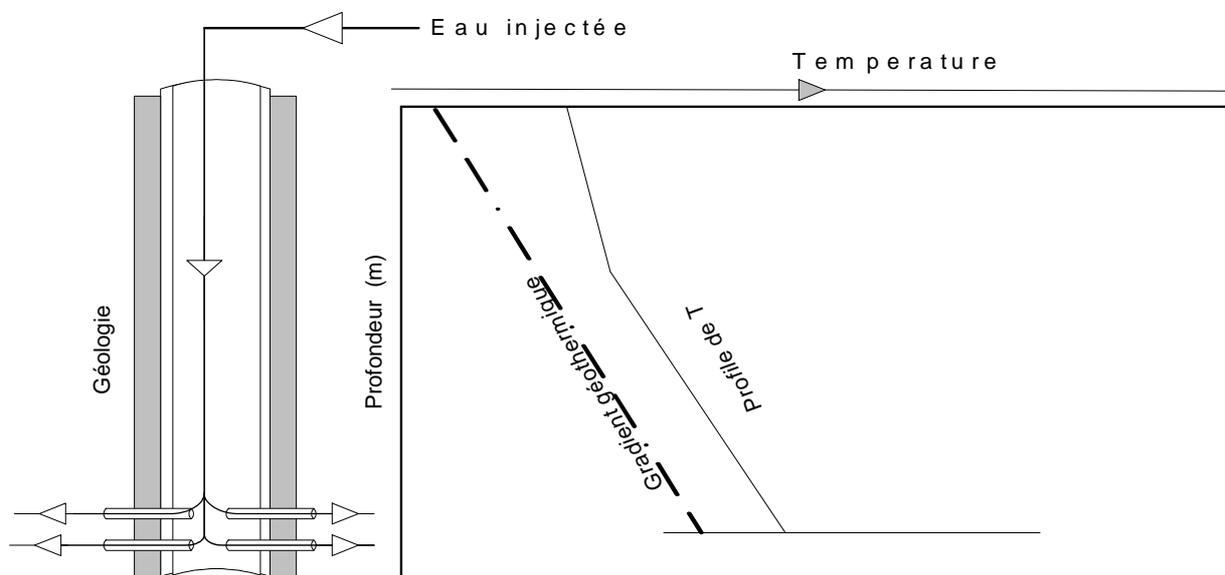


Fig- 23 : profil de température d'un puits injecteur d'eau

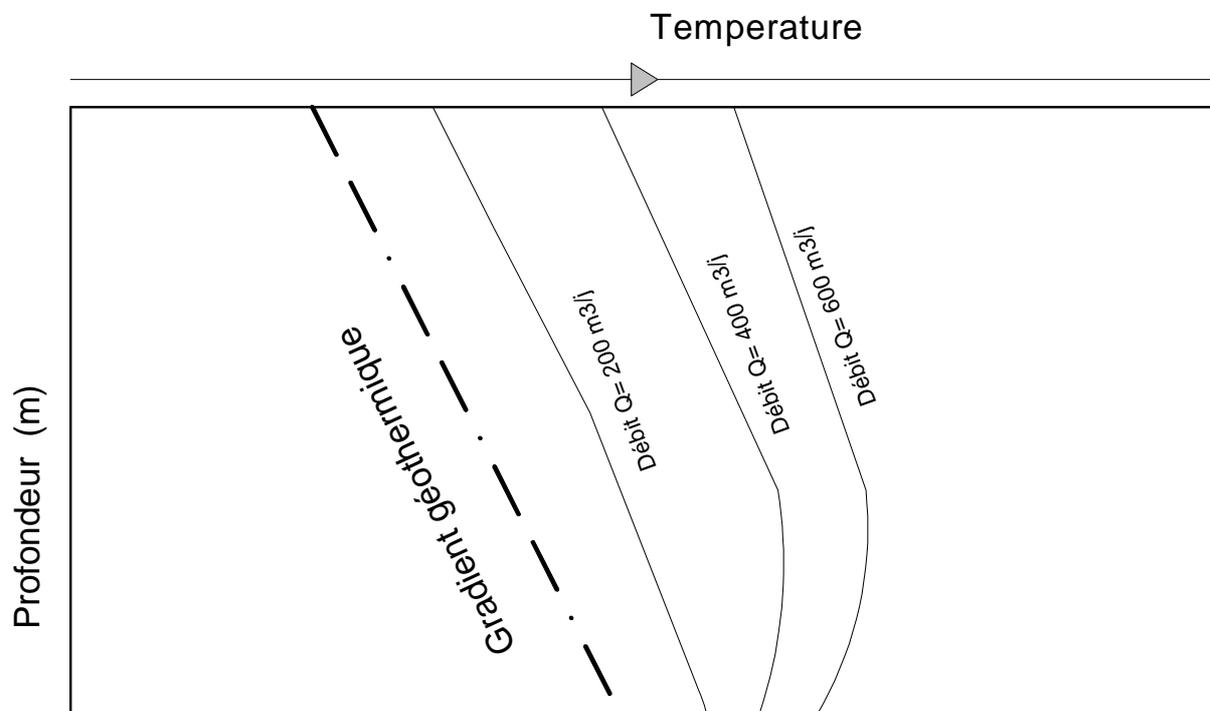
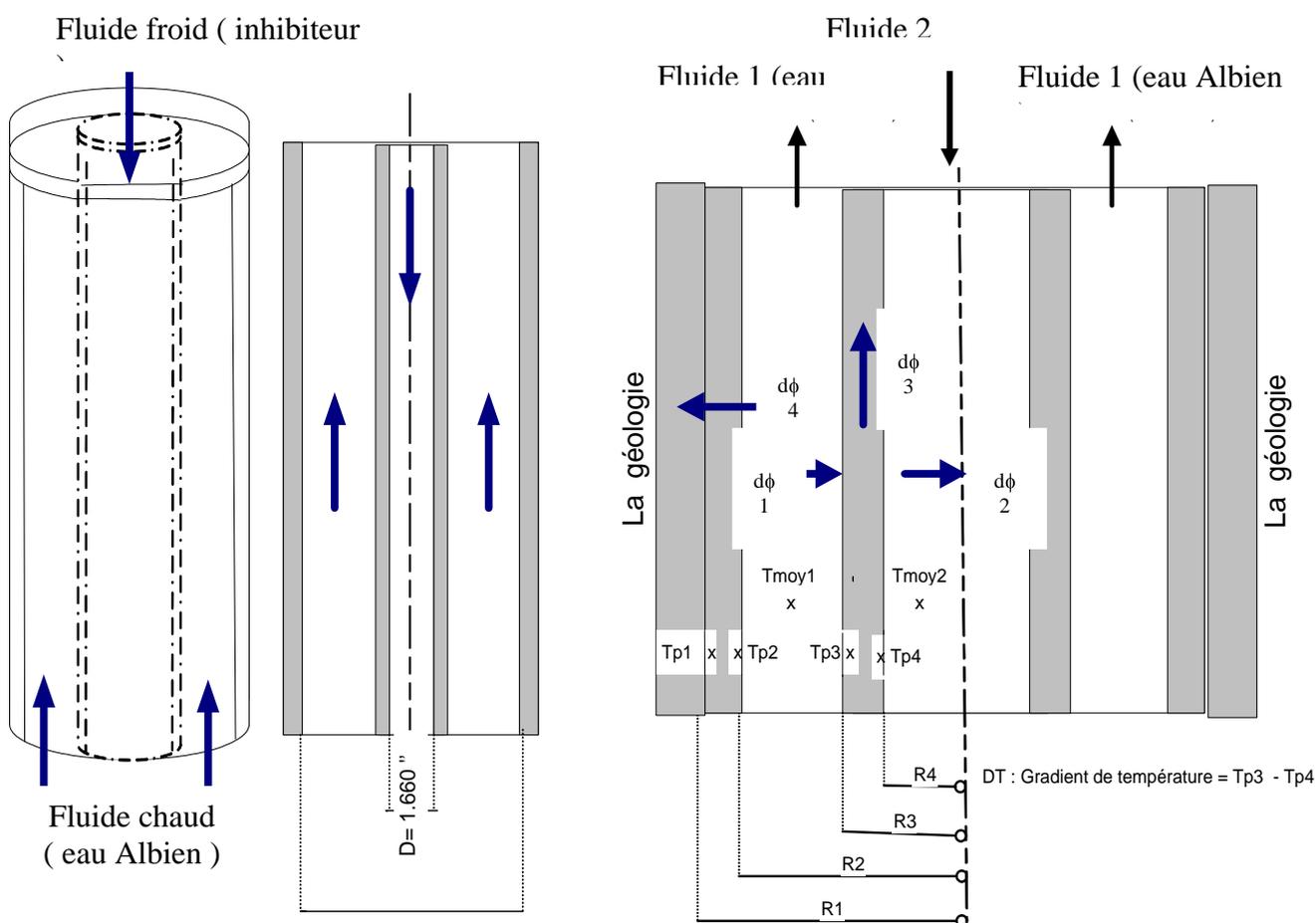


Fig- 24 : profil de température en fonction de débit d'eau produit

On désire déterminer en régime d'écoulement à contre courant, l'évolution du gradient de température  $\Delta T$  sur les parois des concentriques de traitement le long d'un puits producteur d'eau Albien. Pour cela nous avons procédé aux calculs thermiques à l'aide d'un logiciel qui fonctionne selon la méthode de calcul suivante [24] :

La figure ci – dessous représente une coupe longitudinale d'un puits producteur d'eau équipé par des concentriques de traitement, dont le casing est coulé contre une paroi rocheuse qui représente la géologie. L'ensemble constitue deux cylindres coaxiaux



- Le cylindre externe où circule le fluide chaud ( eau Albien ) du fond vers la surface avec un débit de 23.5 à 57 m<sup>3</sup>/h et une température d'entrée de 60 °C.

- Le cylindre interne où circule le fluide froid ( inhibiteur ) de la surface vers le fond avec un débit de 100 l/h et une température d'entrée de 25 °C.

☞ Le bilan thermique autour de l'ensemble est :

$$d\phi_1 + d\phi_2 + d\phi_3 + d\phi_4 = 0 \quad (\text{EQ} - 41)$$

avec :

-  $d\phi_1$  le flux thermique de la convection du fluide chaud.

-  $d\phi_2$  le flux thermique de la convection du fluide froid.

-  $d\phi_3$  le flux thermique de la conduction à travers le paroi du concentrique de traitement.

-  $d\phi_4$  le flux thermique de la conduction à travers le paroi du casing vers la géologie.

❖ Calcul de  $d\phi_1$  :

$$d\phi_1 = - q_{m1} C_{p1} dT_1 = 2 \Pi h_1 R_3 dz ( T_{moy1} - T_{P3} )$$

$$( dT_1 / dz )_{R3} = 2 \Pi h_1 R_3 ( T_{moy1} - T_{P3} ) \quad (\text{EQ} - 42)$$

avec :

$q_{m1}$  : le débit massique du fluide chaud.

$C_{p1}$  : la chaleur spécifique du fluide chaud à pression constante.

$h_1$  : le coefficient d'échange par convection du fluide chaud.

$T_{moy1}$  : la température moyenne du fluide chaud le long de la profondeur dz.

$T_{P3}$  : la température de peau de la paroi du concentrique coté fluide chaud.

$R_3$  : le rayon externe du concentrique.

❖ Calcul de  $d\phi_2$  :

$$d\phi_2 = - q_{m2} C_{p2} dT_2 = 2 \Pi h_2 R_4 dz ( T_{moy2} - T_{P4} )$$

$$( dT_2 / dz )_{R4} = 2 \Pi h_2 R_4 ( T_{moy2} - T_{P4} ) \quad (EQ - 43)$$

avec :

$q_{m2}$  : le débit massique du fluide froid.

$C_{p2}$  : la chaleur spécifique du fluide froid à pression constante.

$T_{moy2}$  : la température moyenne du fluide froid le long de la profondeur dz.

$h_2$  : le coefficient d'échange du fluide froid.

$T_{moy1}$  : la température moyenne du fluide froid le long de la profondeur dz.

$T_{P4}$  : la température de peau de la paroi du concentrique coté fluide froid.

$R_4$  : le rayon interne du concentrique.

❖ Calcul de  $d\phi_3$  :

$$d\phi_3 = - q_{m2} C_{p2} dT = [ 2 \Pi \lambda_2 dz ( T_{P3} - T_{P4} ) ] / [ \text{Ln} ( R_3 / R_4 ) ]$$

$$( dT_2 / dz )_{R3} = [ 2 \Pi \lambda_2 ( T_{P3} - T_{P4} ) ] / [ \text{Ln} ( R_3 / R_4 ) ] \quad (EQ - 44)$$

avec :  $\lambda_2$  la conductivité thermique de l'acier du concentrique.

❖ Calcul de  $d\phi_4$  :

$$d\phi_4 = - q_{m1} C_{p1} dT = [ 2 \Pi \lambda_1 dz ( T_{P1} - T_{P2} ) ] / [ \text{Ln} ( R_1 / R_2 ) ]$$

$$( dT_1 / dz )_{R2} = [ 2 \Pi \lambda_1 ( T_{P2} - T_{P1} ) ] / [ \text{Ln} ( R_1 / R_2 ) ] \quad (EQ - 45)$$

avec :

$\lambda_1$  la conductivité thermique de l'acier du casing de production.

$T_{P2}$  : la température de peau de la paroi du casing coté fluide chaud.

$T_{P1}$  : la température de peau de la paroi du casing coté géologie.

$R_1$  : le rayon externe du casing de production.

$R_2$  : le rayon interne du casing de production.

En intégrant les équations 2, 3, 4 et 5 et les constantes d'intégration sont déterminées par les conditions aux limites suivantes :

✓  $A_{z=0} \longrightarrow T_1(r, 0) = T$  entrée du fluide chaud

✓  $A_{z=H} \longrightarrow T_2(r, H) = T$  entrée du fluide froid

✓ Effet de la géologie est non négligeable et la température  $T_{P1}$  égale à  $T_{\text{géologie}}$

✓  $T_1(r, H)$  est non fixée

✓  $T_2(r, 0)$  est non fixée.

☞ Calcul des coefficients d'échange par convection ( $h_1$  et  $h_2$ ) :

**Le calcul des coefficients d'échange par convection, nécessite la connaissance des nombres de Reynolds, Prandh et le Nusselt pour les deux fluides. Ces nombres sont donnés par les équations suivantes :**

▪ Le Reynolds :

- pour le fluide chaud :  $Re = (\rho V D_h) / \mu$

avec  $D_h$  le diamètre hydraulique égale à  $(D_{\text{casing}} - D_{\text{concentrique}})$

- pour le fluide froid :  $Re = (\rho V D_{\text{con}}) / \mu$

avec  $D_{\text{con}}$  le diamètre du casing

▪ Le Prandh :

$$Pr = (C_p \mu) / \lambda$$

▪ Le Nusselt :

$$Nu = (h D) / \lambda$$

Avec Nu en régime turbulent d'écoulement dans un tube est :

$$Nu = 0.024 [ 1 + [ D/H ]^{0.66} ] Re^{0.8} \cdot Pr^{0.33} = (h_1 D) / \lambda_1$$

Nu en régime laminaire d'écoulement dans un tube est :

$$Nu = 1.86 [ Re.Pr [ D/H ] ]^{0.33} \cdot (\mu / \mu_p)^{0.14} = (h_2 D) / \lambda_2$$

Pour réaliser ce travail, nous avons :

□ sélectionné deux puits producteurs d'eau GLAHA1 et GLAHA2, et ce , en fonction de leur disponibilité pour la remonté des concentriques, et leur distance par rapport à Ouargla pour le prélèvement des échantillons d'eau pour analyse.

- Le puits GLAHA1, a été foré en 1994 avec une complétion sans concentrique de traitement. Mis en production en 1995 pour produire une eau non traitée destinée à l'utilisation comme eau de service des installations de production.

- Le puits GLAHA2, a été foré en 1992 à une profondeur de 1330.50 m avec une complétion équipée d'une garniture de traitement composée de 117 concentriques de diamètre 1''660 d'une longueur totale de 1050.06 m. Le puits est mis en production en 1993 avec un débit allant de 23.5 à 57 m<sup>3</sup>/h et une pression de tête de 14.8 bars.

□ divisé la profondeur du puits GLAHA2 en six (06) côtes égales de 200 m de profondeur chacune et de prélever les échantillons de dépôts pour analyse, afin de bien suivre l'évolution de la corrosion le long de la profondeur totale qui est de l'ordre de 1200 m.

## 1. RESULTATS

### 1.1 Examen visuel :

L'examen visuel effectué durant la remontée des concentriques du puits GLAHA2 en janvier 2004, a révélé les constatations suivantes :

✓ Les concentriques remontés sont en dégradation par la corrosion après une période maximale d'exploitation de deux années.

✓ La totalité de la garniture est recouverte d'une couche de dépôts, très épaisse de 2 mm d'épaisseur mesurée, qui présente les caractéristiques suivantes :

- a un aspect rouge clair, dur et ne peut pas être effrité à la main,
- bonne adhérence à la surface du métal,
- n'est pas homogène et présente des discontinuités.

✓ Les concentriques retirés au delà de la côte 543.2 m sont dans un état de corrosion très avancée avec des percements apparents sous forme de trous de diamètre de 5 à 10 mm répartis le long des concentriques (fig.25).

✓ Les sections internes des concentriques sont en bon état et aucune trace de corrosion apparente.



## 1.2 Evaluation de l'agressivité de l'eau :

L'analyse physico-chimique de l'eau (milieu environnement), a été réalisé sur un échantillon d'eau prélevé du puits GLAHA2 selon la procédure d'échantillonnage décrite par la norme API. Les résultats d'analyse effectués par le service de traitement des eaux de CRD Boumerdes, sont consignés dans le tableau VI.

<b>Origine</b>	Eau Albien	
Date de prélèvement	2001	
Date d'analyse	2001	
Lieu d'analyse	Laboratoire de traitement des eaux de CRD BOUMERDES	
pH	7.60	
<b>CATIONS</b>		
	<b>Mg/l</b>	<b>Meq/l</b>
Na <sup>+</sup>	289.7	12.6
K <sup>+</sup>	16.1	0.7
Ca <sup>++</sup>	154.7	7.7
Mg <sup>++</sup>	59.6	4.9
Ba <sup>++</sup>	-	-
Sr <sup>++</sup>	-	-
Fe <sup>++</sup>	2.2	0.1
<b>Total</b>	<b>522.3</b>	<b>26.0</b>
<b>ANIONS</b>		
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	170.8	2.8
CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0	0
SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	515.2	10.7
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-	-
Cl <sup>-</sup>	453.8	12.8
Br <sup>-</sup>	-	-
<b>Total</b>	<b>1139.8</b>	<b>26.30</b>

Tableau VI : Résultats d'analyse d'eau Albien du puits GLAHA2

L'agressivité de l'eau est généralement évaluée par la méthode de Langelier.

Le résultat de cette évaluation est donné dans le tableau VII.

	<b>pH réel</b>	<b>pH saturation</b>
pH	7.60	7.04
I <sub>Sat</sub>	0.56	
I <sub>Stabilisation</sub>	6.48	
Température	40 à 45 °C	
Nature	Incrustante	

Tableau VII : Résultat d'évaluation de l'agressivité de l'eau du puits GLAHA2

D'après les indices de saturation et de stabilisation obtenus, on confirme que l'eau produite du puits GLAHA2 a un caractère incrustant et non corrosif.

### 1.3 Analyse des gaz dissous :

Les teneurs en gaz dissous dans l'eau sont déterminées sur chantier lors des prélèvements.

Les résultats d'analyse effectués quotidiennement sont consignés dans le tableau VIII.

DATE	Température ( °C )	H <sub>2</sub> S ( mg/l )	CO <sub>2</sub> ( mg/l )
01 / 2003	43.5	0	18
02 / 2003	40.9	0	18
03 / 2003	44.2	0	22
04 / 2003	46.5	0	14
05 / 2003	43.4	0	16
06 / 2003	45.9	0	28
07 / 2003	48.1	0	37
08 / 2003	44.2	0	35
09 / 2003	43.0	0	12
10 / 2003	43.6	0	16
11 / 2003	44.1	0	13

Tableau VIII : Résultat d'analyse des gaz dissous dans l'eau de GLAHA2

Ces résultats indiquent, l'absence totale de H<sub>2</sub>S, la présence d'une teneur faible de CO<sub>2</sub> dissous qui correspond à une pression partielle de CO<sub>2</sub> inférieure à 0.5 bar, et confirment que l'eau de l'Albien à un caractère non corrosif vis à vis de l'acier des concentriques de nuance API5CT Grad N80.

### 1.4 Analyse des dépôts :

Les échantillons de dépôts ont été prélevés des parois externes des concentriques, à des côtes différentes durant l'opération de remontée des concentriques en janvier 2004 par le snubbing.

Le prélèvement a été réalisé conformément à la procédure décrite par la société de normalisation NACE (API).

L'analyse chimique qualitative réalisée au laboratoire de CRD Boumerdes par diffraction rayon X (RXD) sur les dépôts prélevés, confirmée par RXD à l'université de Laghouat, donnent le même résultat et indiquent la présence des composés suivants qui sont consignés dans le tableau IX.

Profondeur (m)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	NaCl	BaSO <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	FeOOH	FeCO <sub>3</sub>	CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
0	+	+	+	+	+	+	+	-	-
200	+	+	+	+	+	+	+	+	-
490	+	+	+	+	+	+	+	+	+
570	+	+	+	+	+	+	+	+	-
740	+	+	-	+	+	+	+	+	-
970	-	+	+	+	+	+	+	+	-

Tableau IX : Résultat d'analyse par RXD des dépôts récupérés des concentriques de GLAHA2

L'appareil utilisé est le diffractomètre à rayon X de type : PHILIPS avec les paramètres suivants :

Tension : 34 Kv, l'intensité : 22 mA et la vitesse de balayage : 2 degré /mn.

Cette analyse a été confirmée et quantifier par une analyse élémentaire à fluorescence X, une technique beaucoup plus adaptée et plus fiable pour ce genre d'analyse. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau X.

Côtes (m)	% Eléments													
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	PAF	Total
0	5.3	0.1	61.	7.1	0.2	0.4	1.7	0.0	0.1	0.0	0.1	0.6	22.	100
200	5.5	0.1	62.	5.5	0.2	0.3	1.5	0.0	0.0	0.2	0.1	0.7	22.	100
490	5.3	0.4	66.	5.4	0.3	0.4	0.4	0.0	0.0	0.0	0.2	0.5	19.	100
570	7.2	0.3	64.	5.9	0.3	0.3	0.6	0.0	0.0	0.0	0.4	0.6	19.	100
740	3.4	0.4	66.	3.9	0.4	0.4	0.5	0.0	0.0	0.3	0.2	0.2	23.	100
970	3.5	0.9	71.	2.4	0.1	0.5	0.4	0.0	0.1	0.0	0.2	0.0	20.	100

Tableau X : Résultat d'analyse élémentaire par fluorescence X des dépôts récupérés des concentriques de GLAHA2

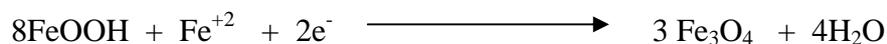
D'après ces résultats , on constate que le dépôts se compose essentiellement d'hématite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), et sa teneur augmente du surface vers le fond. Cette augmentation montre que la corrosion s'accroît vers

le fond qui est confirmé sur site lors de la remontée des concentriques, qu'au delà de la côte 570 m la corrosion est très avancée avec des percements apparents. Le système des réactions chimiques décrit ci-dessous résume les processus de formations des produits de corrosion détectés par RXD et fluorescence X, des dépôts récupérés à différentes côtes du puits GLAHA2.

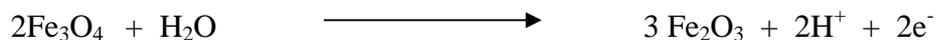
- La présence de FeOOH (géothite), résulte de la combinaison des ions  $Fe^{+2}$  issus de la dissolution du fer, avec de l'oxygène dissous (qui provient avec l'inhibiteur et le bactéricide) selon la réaction suivante :



La géothite ( FeOOH ) formé se comporte comme un oxydant de la même manière que l'oxygène, vis à vis des ions  $Fe^{+2}$  pour donner la magnétite qui est le produit de corrosion initial. La réaction est comme suit :



La magnétite obtenue par réaction d'oxydation peut réagir pour former l'hématite selon la réaction suivante:



- La présence de  $BaSO_4$ , résulte de la boue utilisée pour neutraliser le puits durant l'opération de snubbing.

- Le reste de la composition est constitué d'autres éléments à l'état de traces ( $MgO$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ...).

### 1.5 Thermométrie :

Dans notre étude, cette thermométrie a été déterminée à l'aide d'un logiciel de simulation ECLAM, développé par le Dr Settou Noureddine du département de mécanique de la faculté des sciences et sciences de l'ingénieur de l'université de Ouargla [9]. Afin d'avoir des résultats conformes à la réalité, nous avons validé ce logiciel par un logiciel professionnel PERFORM III, développé par la société internationale Schlumberger. La validation a été réalisée pour trois cas de fonctionnement d'un puits producteur d'eau avec des conditions aux limites bien déterminées vis à vis de la géothermie. Le résultat de validation est très satisfaisant avec des écarts très négligeables de l'ordre de 0.5% et sont consignés dans le tableau XI.

Cas I : Q = 23.50 m <sup>3</sup> /h			Cas I : Q = 40 m <sup>3</sup> /h			Cas I : Q = 57 m <sup>3</sup> /h		
Côte (m)	Température ( °C )		Côte (m)	Température ( °C )		Côte (m)	Température ( °C )	
	PERFORIII	ECLAM		PERFOR III	ECLAM		PERFOR III	ECLAM
0	25.00	25.00	0	25	25	0	25	25
30.5	25.90	25.76	30.5	25.90	25.76	30.5	25.90	25.80
61.6	26.80	26.67	61.6	26.80	26.67	61.6	26.80	26.67
99.4	27.90	27.75	99.5	27.90	27.85	99.5	27.90	27.79
201.5	31.00	30.83	201.7	31.00	30.80	201.9	31.10	30.80
269.7	33.00	32.83	270.0	33.00	32.86	270.4	33.00	32.86
352.6	35.40	35.28	353.1	35.40	35.28	353.7	35.50	35.31
453.5	38.40	38.25	454.2	38.40	38.29	455.2	38.50	38.29
571.9	41.90	41.75	572.6	41.90	41.75	573.6	42.00	41.79
690.3	45.40	45.25	691.0	45.40	45.25	692.0	45.50	45.29
808.7	48.90	48.72	809.4	48.90	48.75	810.4	49.00	48.79
927.1	52.40	52.25	927.8	52.40	52.22	928.8	52.50	52.25
1045.5	55.90	55.72	1046.2	55.90	55.75	1047.2	56.00	55.75
1163.9	59.40	59.22	1164.6	59.40	59.22	1165.6	59.50	59.25
1184.0	60.00	60.00	1184.0	60.00	60.00	1184.0	60.00	60.00

Tableau XI : Résultat de validation du logiciel ECLAM par le logiciel PERFORM III  
Après la validation du logiciel ECLAM, nous avons déterminé les conditions d'écoulement qui sont caractérisés par les nombres de Reynolds et le Prandh pour les deux fluides avec une injection en continue de l'inhibiteur pour un dosage de 20 ppm équivalent à 100 l/h.

Les résultats obtenus sont dans le tableau XII.

Débit d'eau (m <sup>3</sup> /h)	Reynolds		Prandh	
	Fluide chaud (Eau produite)	Fluide froid (inhibiteur injecté)	Fluide chaud (Eau produite)	Fluide froid (inhibiteur injecté)
23.50	70000	722	2.002	2.002
40.00	120000	722	2.002	2.002
57.00	170000	722	2.002	2.002
338.5	1000000	722	2.002	2.002

Tableau XII : Conditions d'écoulement en fonction de débit d'eau produit (fluide chaud) et Inhibiteur injecté (fluide froid)

Le profil du gradient de température le long d'un puits producteur d'eau Albien avec une complétion composée d'un tubing de production de diamètre 7'', et une garniture de traitement en concentriques de diamètre 1''.660 a été déterminé par le logiciel ECLAM. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau XIII.

Profondeur ( m )	Gradient de température ( °C )	Profondeur ( m )	Gradient de température ( °C )
1184.00	0	586.65	13.03827
1084.91	2.966053	486.99	14.15497
985.26	5.715607	444.00	14.5525
980.00	5.745364	387.34	15.07663
885.60	8.073761	287.69	15.83722
785.95	10.04926	214.00	16.30134
694.00	11.55914	188.03	16.46490
686.30	11.68561	88.38	16.98294
614.00	12.6669	0	0

Tableau XIII : Gradient de température le long du puits GLAHA2

Le profil du gradient de température le long du puits est donné par la figure (fig.26).

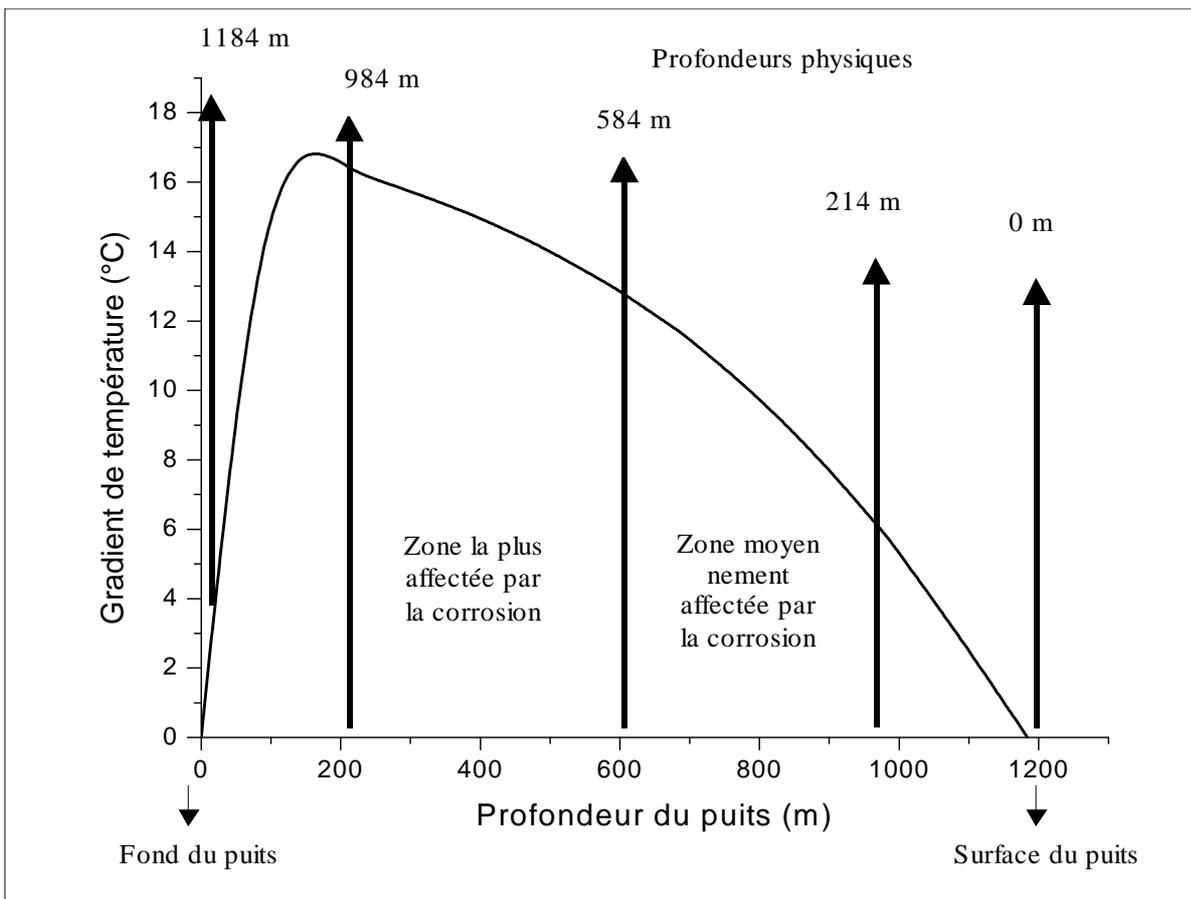


Fig -26: Gradient de température le long d'un puits producteur d'eau

## 1.6 Etudes électrochimiques :

L'évaluation de la vitesse de corrosion est réalisée par méthode électrochimique. Cette dernière est basée sur le tracé des courbes de polarisation (  $\log i = f(E)$  ), tirées de l'équation principale électrochimique de Butler-Volmer.

En effet en considérant uniquement les réactions de transfert de charge comme l'étape la plus lente du processus électrochimique, l'équation de Butler –Volmer est simplifiée, ce qui a permis à Tafel d'accéder pratiquement à la valeur du courant de corrosion. D'après les hypothèses de Tafel, une polarisation anodique ou cathodique supérieure à 100 mv permet d'obtenir des courbes avec des branches linéaires, connues sous l'appellation ‘ droites de Tafel ‘.

Cette linéarité donne une proportionnalité entre la surtension et le courant, ce qui permet de déterminer par extrapolation le courant de corrosion et par la suite, en appliquant la relation de Faraday, on obtient la vitesse de corrosion exprimée en mm/an.

### 1.6.1 Essais potentiostatiques :

Les essais ont été réalisés au laboratoire de l'électrochimie de l'université de Ouargla à l'aide d'une chaîne électrochimique constituée de :

- ☞ D'un générateur de courant ou de tension, dit potentiostat / galvanostat de type PGP201.
- ☞ D'une cellule d'essai ou cuve de solution corrosive, qui constitue un banc d'essai.
- ☞ Un micro-ordinateur muni d'un logiciel voltamaster1, pour le traitement des résultats de corrosion.

La cellule d'essai est représentée par un banc expérimental similaire à un puits producteur d'eau composé d'un tubage de production, où circule le fluide chaud (l'eau Albien) ascendant représenté par le cylindre I, et d'un concentrique de traitement où circule le fluide froid (l'inhibiteur de corrosion) descendant représenté par le cylindre II.

L'ensemble constitue deux cylindres coaxiaux.

- ☞ Le cylindre I est composé d'une cuve en verre de dimension 30x20x20cm, muni de deux orifices permettant l'introduction de l'électrode de référence au calomel saturée en KCl (E.C.S) et l'électrode auxiliaire en platine de 1 cm<sup>2</sup> de section.

Dans la cuve on place le milieu corrosif qui est l'eau Albien du puits GLAHA1 pour une eau non traitée et du puits GLAHA2 pour une eau traitée. Le chauffage de l'eau est assuré par une résistance

chauffante (thermoplongeur) commandée par un thermostat réglable pour contrôler la température du milieu corrosif.

La température est indiquée par un thermomètre digital.

☞ Le cylindre II est composé d'une cuve cylindrique de dimension 13x11cm, muni au fond d'une ouverture où on place l'acier à étudier qui représente l'électrode de travail. La cuve cylindrique est remplie d'inhibiteur de corrosion, chauffé à l'aide d'une résistance chauffante (thermoplongeur) contrôlée par un thermostat réglable, et un thermomètre digital pour la lecture de la température.

Le schéma de principe de montage est illustré sur la figure (fig.27).

L'électrode de travail a été préparée à partir d'un échantillon représentatif d'un tube de concentrique 1".660 de nuance API5T Grad N80, du fournisseur japonais Sumitomo Métal, utilisé pour le traitement des puits producteur d'eau à Haoud-Berkaoui.

L'analyse de la composition chimique de l'acier N80 a été réalisée au laboratoire de CRD Boumerdes en janvier 2000 [25].

Le tableau XIV réunit le résultat de l'analyse.

Elément	Fe	C	Mn	Si	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	V
%poids	98.48	0.21	0.75	0.1	0.007	0.007	0.05	0.12	0.05	0.16	0.01

Tableau XIV : Composition chimique de l'acier API5CTGrad N80

Les dimensions de l'électrode (fig.28) ont été choisies afin d'avoir une bonne répartition du flux de chaleur, dans le sens radial de l'électrode, c'est à dire du milieu corrosif vers le milieu inhibiteur. La surface active de l'électrode de travail est de 13 cm<sup>2</sup>.

En se basant sur les résultats de l'analyse du tableau XIV, nous pouvons affirmer que l'acier API5T Grad N80 des concentriques est chimiquement stricte conforme à la norme API5CT, car le taux respectif de soufre et de phosphore sont inférieurs à 0.03 % poids.

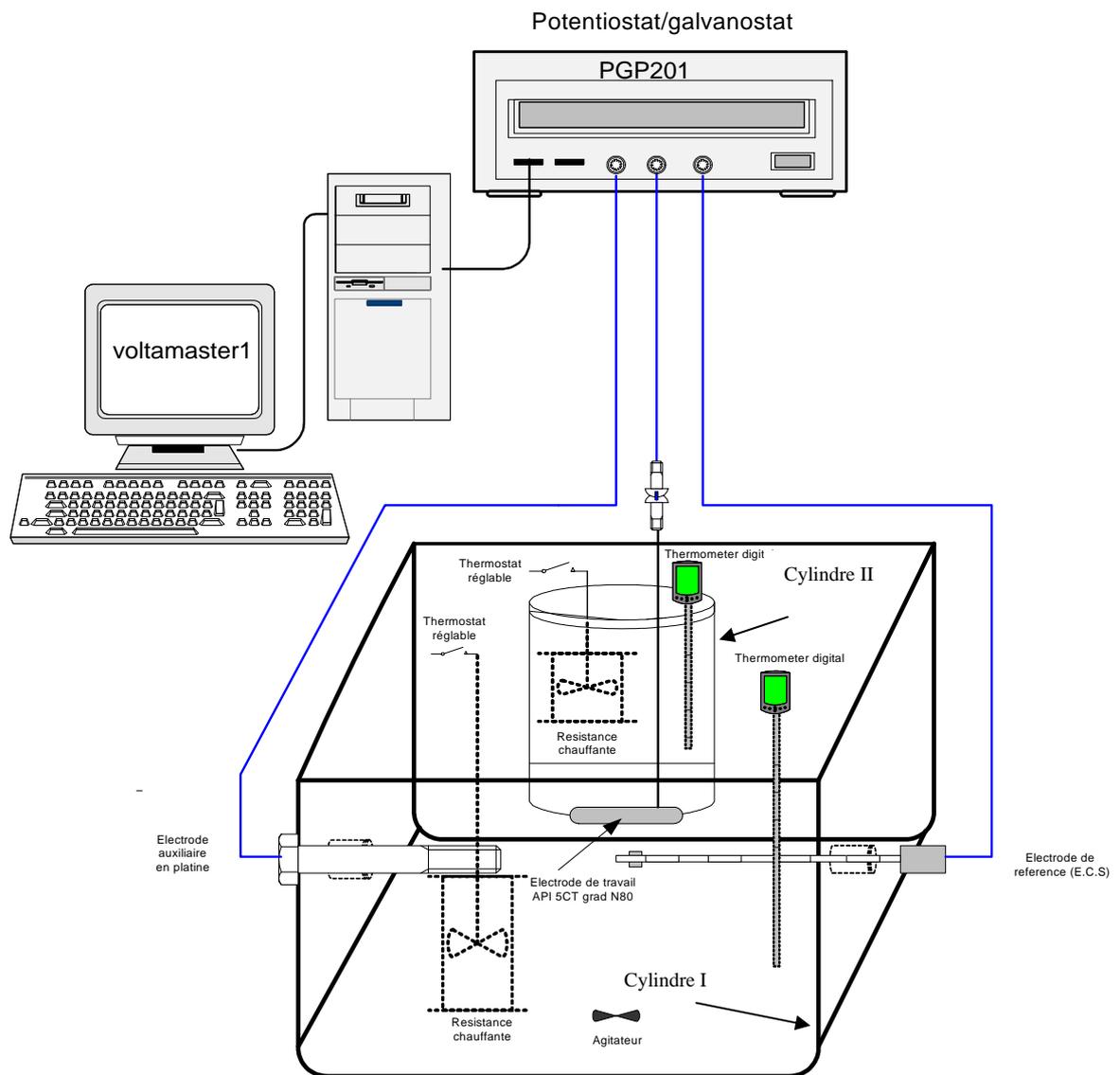
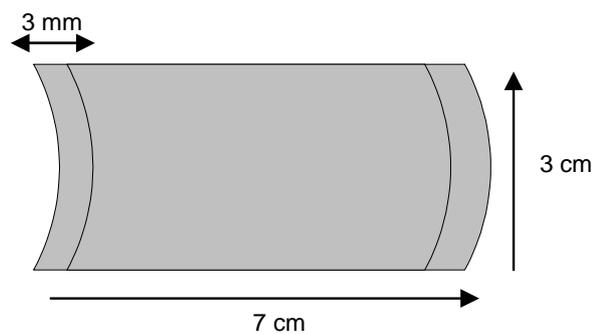


Fig -28: Electrode de travail de nuance API5CTGrad N80



### 1.6.2 Préparation de l'électrode de travail :

L'électrode de travail est au préalable, polie au papier abrasif de finesses différentes (2000) jusqu'à l'obtention d'un aspect miroir, ensuite rincée à l'eau distillée, nettoyée et dégraissée à l'acétone.

Pour tous nos essais électrochimiques, nous avons fixé les conditions opératoires suivantes qui ont conduits à une bonne reproductibilité des mesures électrochimiques.

∞ Pour la chronopotentiometrie :

Potentiel minimum : - 1000 mV      Potentiel maximum : + 1000 mV

Courant 1 : 0 mA                              Courant 2 : 0 mA

Durée 1 : 20 mn                              Durée 2 : 20 mn

∞ Pour la voltametrie  $i = f(E)$  :

Potentiel 0 : - 900 mV      Potentiel 1 : - 300 mV      potentiel 2 : - 300 mV

Vitesse de balayage : 30 mV/min      Courant 1 : - 25 mA      Courant 2 : +25 mA

### 1.6.3 Mesures électrochimiques :

Les mesures électrochimiques ont été effectués pour les deux cas (eau sans et avec traitement), selon la procédure suivante :

Après 40 minutes d'immersion de l'électrode de travail dans le milieu électrolytique (eau Albien) pour stabilisation du potentiel de corrosion, les courbes de polarisations ( $i = f(E)$ ) sont tracées afin de déterminer la densité du courant de corrosion par l'évolution de potentiel appliqué entre l'électrode de travail et l'électrode de référence à l'aide d'un potentiostat vers des valeurs croissantes avec une vitesse de balayage de 30 mV/min.

Le logiciel volta master1 mesure le courant qui s'établit entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire en fonction de la variation de potentiel appliqué.

A partir des courbes de polarisation, le logiciel détermine la vitesse de corrosion par la méthode de Tafel et celle de Faraday.

Pour toutes les mesures électrochimiques, nous avons pris les précautions suivantes afin d'aboutir à des résultats satisfaisants et confirme la réalité industrielle.

- ✓ Durant les essais, l'eau des tests est désaérée par barbotage à l'azote.
- ✓ Entre deux mesures, l'eau est renouvelée et l'électrode de travail est polie sur papier abrasif pour mettre à nu le métal et éviter la présence des produits de corrosion résultant de la manipulation précédente.
- ✓ Avant et durant chaque essais, les températures des deux cylindres (I et II) sont maintenues constantes par un système de chauffage commandé par thermostat réglable à la valeur désirée et étalonnée au préalable.

Les résultats de mesures obtenus sont consignés dans le tableau XV.

Type d'eau	Eau non traitée de GLAHA1			Eau traitée de GLAHA2		
	E <sub>cor</sub> Mv/ ECS	I <sub>cor</sub> μA/cm <sup>2</sup>	V <sub>cor</sub> Mm/ an	E <sub>cor</sub> Mv/ ECS	I <sub>cor</sub> μA/cm <sup>2</sup>	V <sub>cor</sub> Mm/an
0	- 490.3	8.1000	0.095	- 546.00	6.0365	0.071
3	- 674.0	15.3874	0.180	- 589.6	10.6000	0.124
6	- 675.2	18.0743	0.211	- 611.00	13.5000	0.158
9	- 648.7	24.6000	0.287	- 603.3	15.8000	0.185
12	- 682.0	25.1000	0.293	- 547.2	17.3000	0.203
16	- 696.9	29.3000	0.343	- 638.2	19.4000	0.227
20	- 698.1	41.8000	0.488	- 495.6	24.1000	0.247
24	- 692.6	42.4000	0.496	- 682.5	26.8000	0.313

Tableau XV :  
Densité du  
courant de  
corrosion en  
fonction du  $\Delta T$   
pour une eau

avec et sans traitement

Les courbes de polarisation obtenues sont données sur la figure (fig.29).

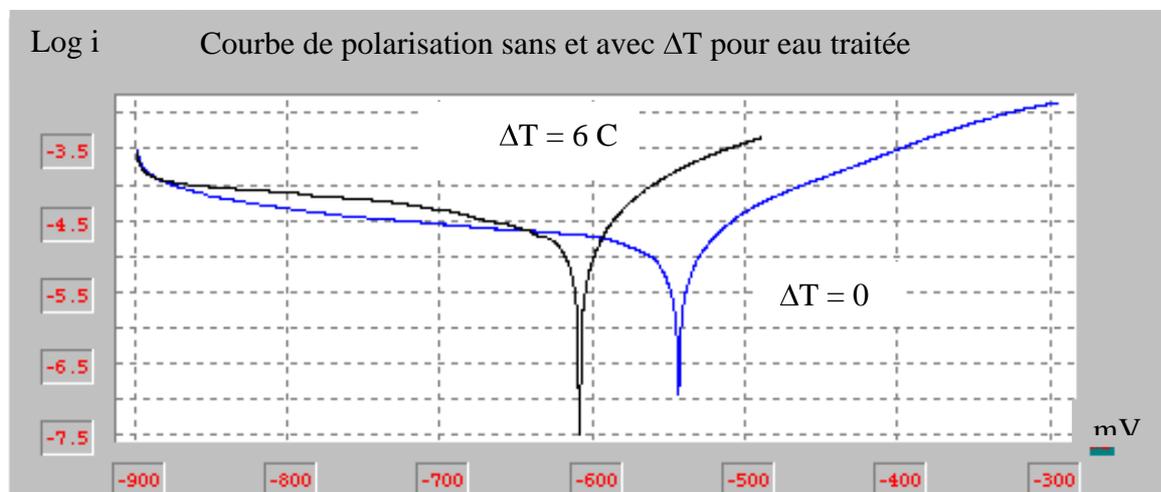
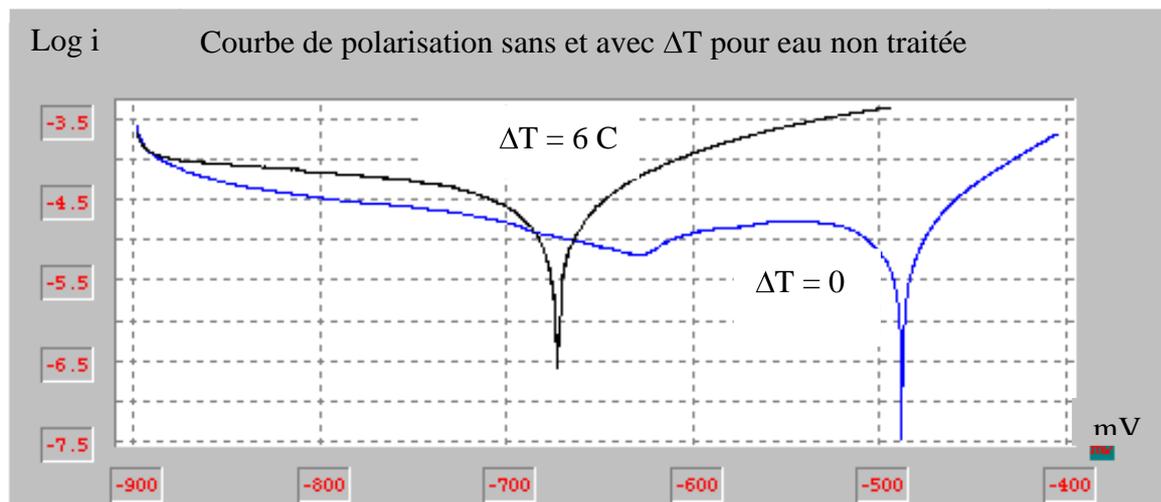


Fig -29: les courbes de polarisation sans et avec gradient de température

On constate, que d'après les courbes de polarisation,

- ✓ la densité du courant de corrosion augmente d'un facteur de 2, au fur et à mesure que le gradient de température appliqué sur les parois de l'électrode de travail augmente pour une eau non traitée, par contre dans le cas d'une eau traitée, l'augmentation est progressive.
- ✓ un déplacement du potentiel de corrosion vers les potentiels de plus en plus négatif,
- ✓ Réduction du domaine passif, indiquant une rupture de passivité, cette dernière favorise la discontinuité dans le film de passivation et qui fait apparaître un phénomène de corrosion localisé, ceci explique les percement apparents et la discontinuité des dépôts sur les parois des concentriques.

A partir des valeurs des densités de courant de corrosion, avec et sans traitement dans des conditions identiques, nous avons évalué l'effet de traitement actuel sur le gradient de température, en utilisant l'expression suivante :

$$\%E = 100 \times (I_{cor} - I'_{cor}) / I_{cor}$$

Où :  $I_{cor}$  et  $I'_{cor}$  sont respectivement les densités de courant, sans et avec traitement.

Les résultats sont consignés dans le tableau XVI.

Type d'eau	Eau non traitée de GLAHA1		Eau traitée de GLAHA2		% E
	$E_{cor}$ Mv/ ECS	$I_{cor}$ $\mu A/cm^2$	$E_{cor}$ Mv/ ECS	$I_{cor}$ $\mu A/cm^2$	
0	- 490.3	8.1000	- 546.00	6.0365	25.5
3	- 674.0	15.3874	- 589.6	10.6000	31.1
6	- 675.2	18.0743	- 611.00	13.5000	25.2
9	- 648.7	24.6000	- 603.3	15.8000	35.8
12	- 682.0	25.1000	- 547.2	17.3000	32.0
16	- 696.9	29.3000	- 638.2	19.4000	34.1
20	- 698.1	41.8000	- 495.6	24.1000	42.0
24	- 692.6	42.4000	- 682.5	26.8000	36.4

Tableau XVI : Effet du traitement actuel sur le gradient de température

D'après ces résultats on remarque que le traitement actuel utilisé à Haoud-Berkaoui, a une efficacité faible envers l'effet du gradient de température et atteint un maximum de 42 %.

Cette efficacité est insignifiante et inacceptable par les pétroliers, comparativement à celle du critère de choix d'un inhibiteur qui est plus de 90 %, d'efficacité, pour que l'inhibiteur pourra être choisi et sélectionné comme candidat d'un test industriel sur site.

La figure (fig.30) montre et confirme cette inefficacité de traitement actuel.

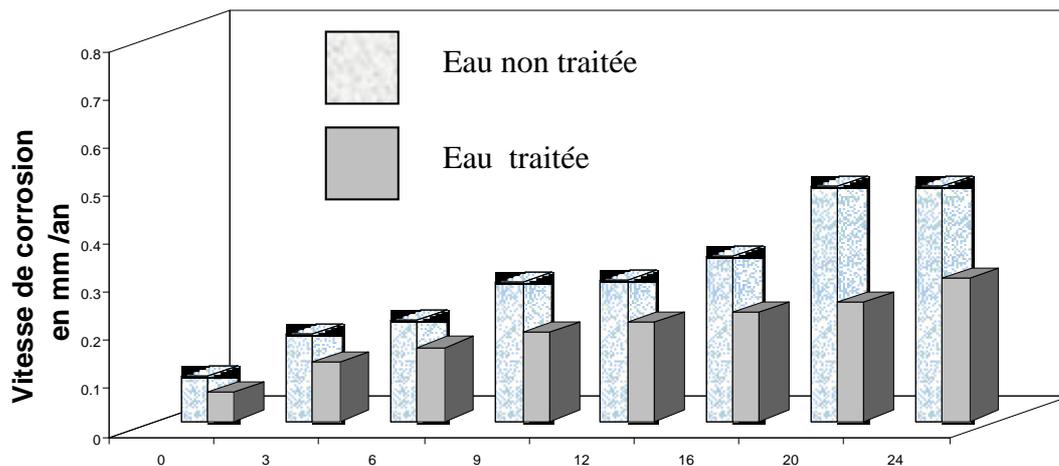


Fig -30: vitesse de corrosion en fonction du gradient de température sans et avec traitement

## 2. CONCLUSION

Ce travail nous a permis de mettre en évidence l'effet de gradient de température sur la vitesse de corrosion des concentriques de traitement d'un puits producteur d'eau Albien, avec un rapprochement réel du domaine industriel.

Les résultats obtenus ont permis de déceler l'effet accélérateur du gradient de température sur la vitesse de dissolution de l'acier et la formation des produits de corrosion.

Les résultats ont montrés, ainsi que :

⇒ L'analyse physico-chimique de l'eau produite montre que l'eau est de nature incrustante, non chargée en gaz dissous (absence totale de  $H_2S$  et trace de  $CO_2$ ).

⇒ L'analyse qualitative par rayon X (RXD), indique la présence de géothite ( $FeOOH$ ), magnétite ( $Fe_3O_4$ ), l'hématite ( $Fe_2O_3$ ) .....

⇒ L'analyse quantitative élémentaire par fluorescence X , montre que les dépôts se composent essentiellement d'hématite ( $Fe_2O_3$ ) de couleur rouge avec une teneur croissante de la surface (61% en poids) vers le fond (71% en poids), ceci explique la couleur des dépôts sur les parois des concentrique, et la dégradation importante vers le fond.

⇒ La composition chimique de l'acier des concentriques, montre une insuffisance en éléments d'addition, tels que (Mn, Cr, Ni, Cu et Mo), qui offrent à l'acier une bonne résistance à la corrosion.

⇒ Les essais électrochimiques ont montrés que le gradient de température déplace les droites de TAFEL vers des courants de corrosion plus élevés par activation de la réaction de dissolution du fer. Le rapport de vitesse de corrosion égale à 2 confirme la corrosion très rapide des concentriques.

D'après ces résultats et les observations effectuées lors de l'inspection in situ du puits GLAHA2, les causes qui ont été jugées responsables de la corrosion rapide avec des perforations apparentes qui ont conduits à la réduction de la durée d'exploitation des concentriques à deux années au lieu de cinq années recommandées, peuvent être résumé comme suit :

- ⊖ Acier ordinaire élaboré dans les strictes limites de la nuance API5CT, utilisé en tant que matériaux pour tube de traitement dans des conditions très sévères.
- ⊖ La présence indésirable de l'oxygène dissous dans le système, rend l'eau agressive.
- ⊖ Le gradient de température le long du puits.

En conclusion, la combinaison de ces paramètres, a activé cette corrosion très avancée et rapide des concentriques.

### **3. RECOMMANDATIONS**

Il serait donc nécessaire et intéressant,

⊖ **pour l'université :**

**d'approfondir en plus la recherche par la mise en évidence d'autres facteurs qui peuvent réduire l'effet du gradient de température sur la vitesse de corrosion.**

⊖ **Pour la Sonatrach :**

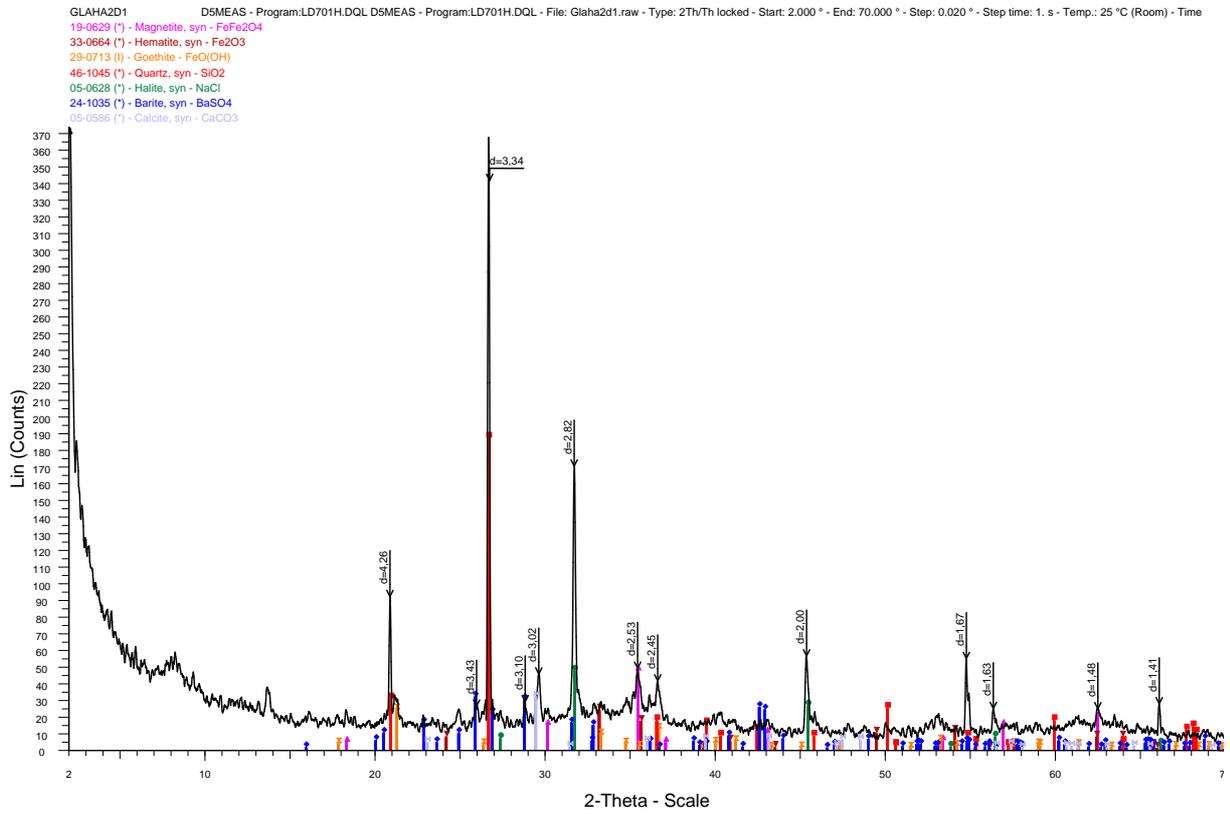
**De prévoir lors des tests industriels au laboratoire ou sur site l'effet de l'efficacité de l'inhibiteur à tester sur le gradient de température.**

**D'inclure dans le cahier des charges les exigences suivantes :**

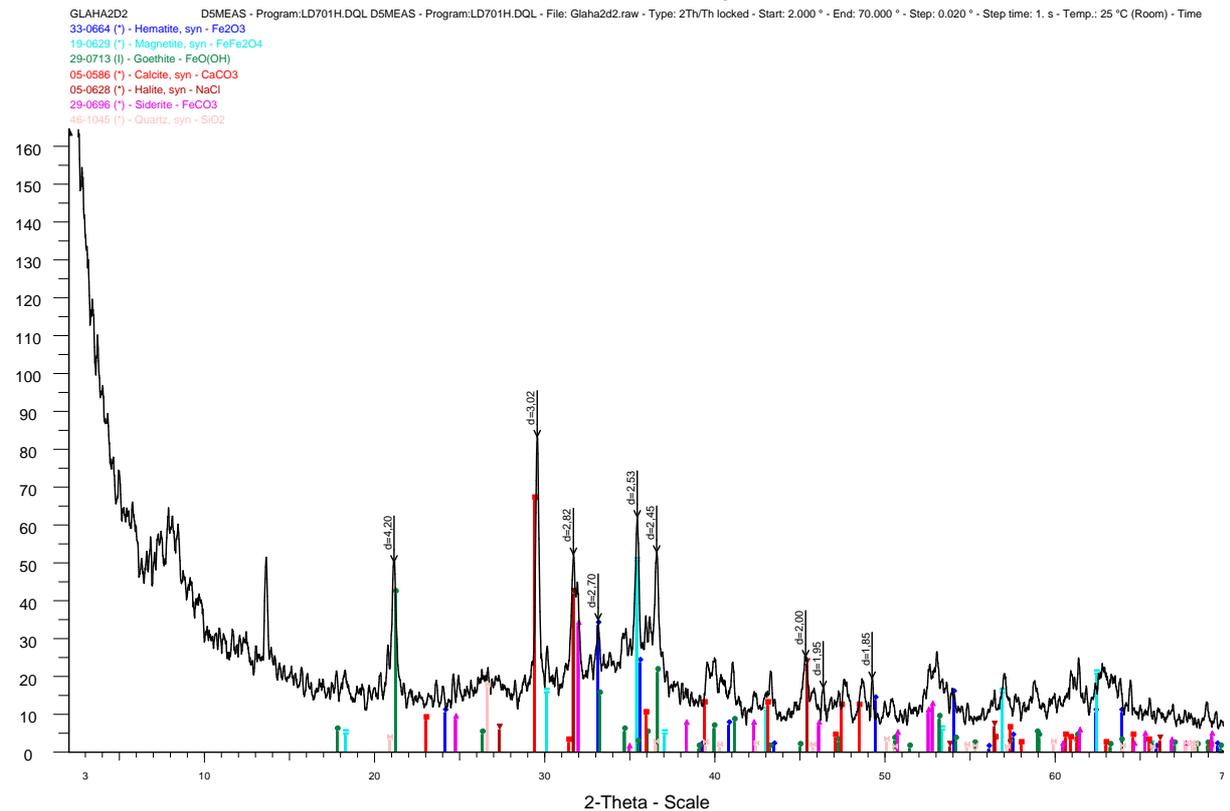
**- Composition chimique de l'acier nettement améliorée en élément d'addition (Cr, Mo, Cu et Ni), permettant une bonne résistance à la corrosion, meilleure que celle obtenue par le fournisseur Sumitomo – Métal.**

**- Prendre en considération les paramètres opératoires des puits producteurs d'eau Albien dans les futures commandes des concentriques de spécification API5CT Grade N80.**

# Echantillon 1, Glaha-2 prof.=0 m

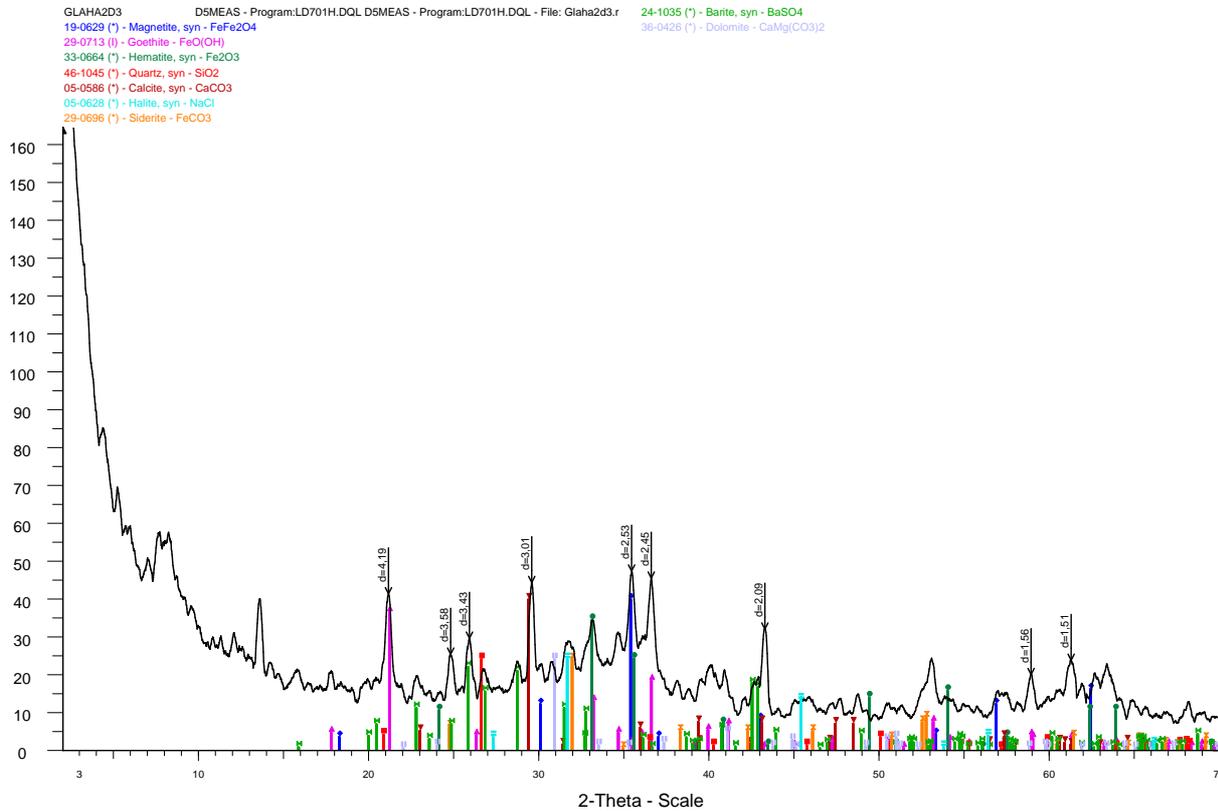


# Echantillon 2, GLAHA-2 prof.= 200 m

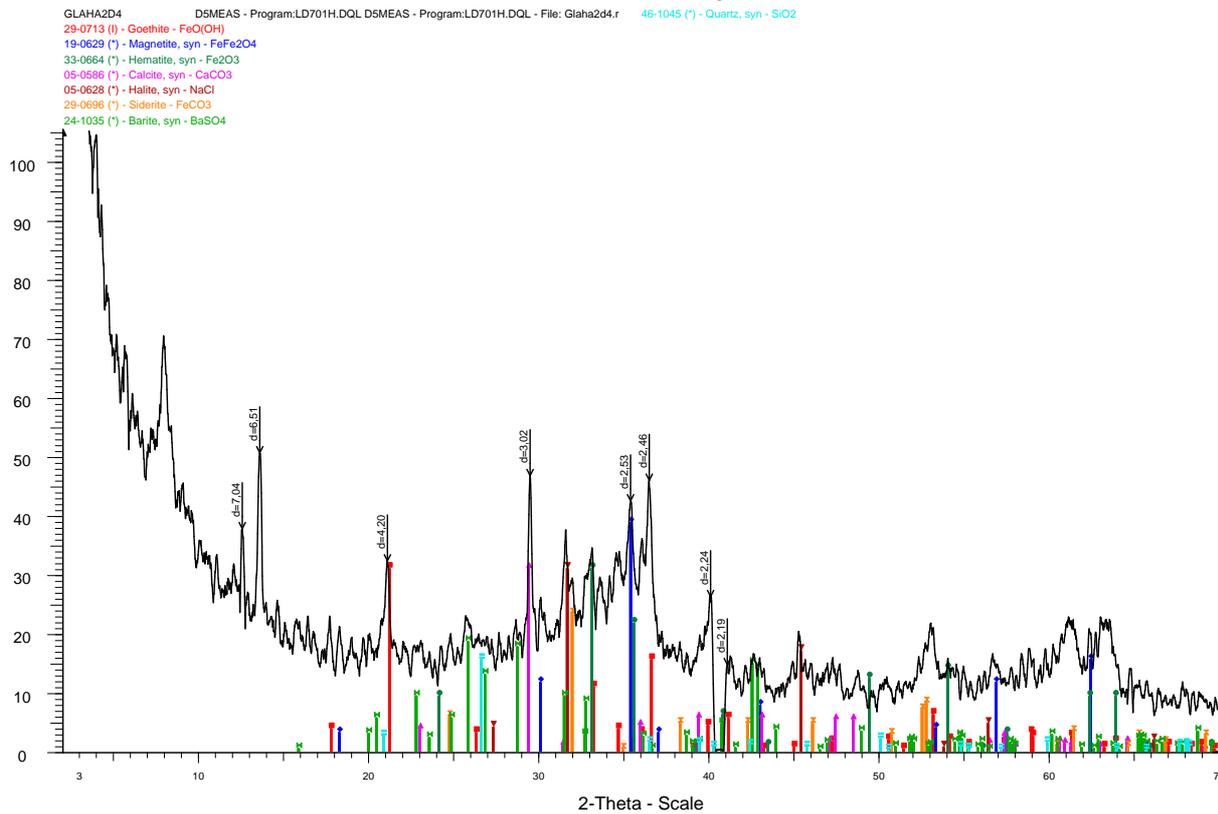


Analyse qualitative des dépôts récupérés du puits GLAHA2

# Echantillon 3, GLAHA-2 prof.= 490 m

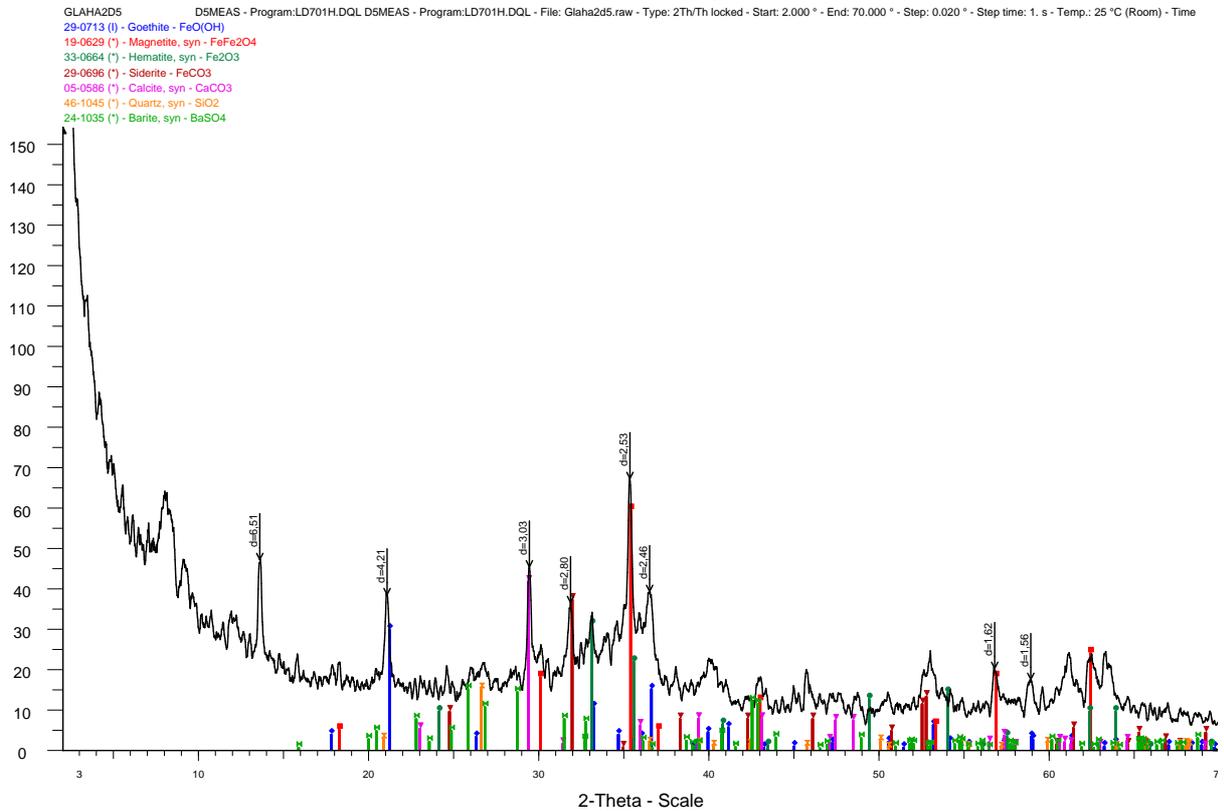


# Echantillon 4, GLAHA-2 prof. = 570 m

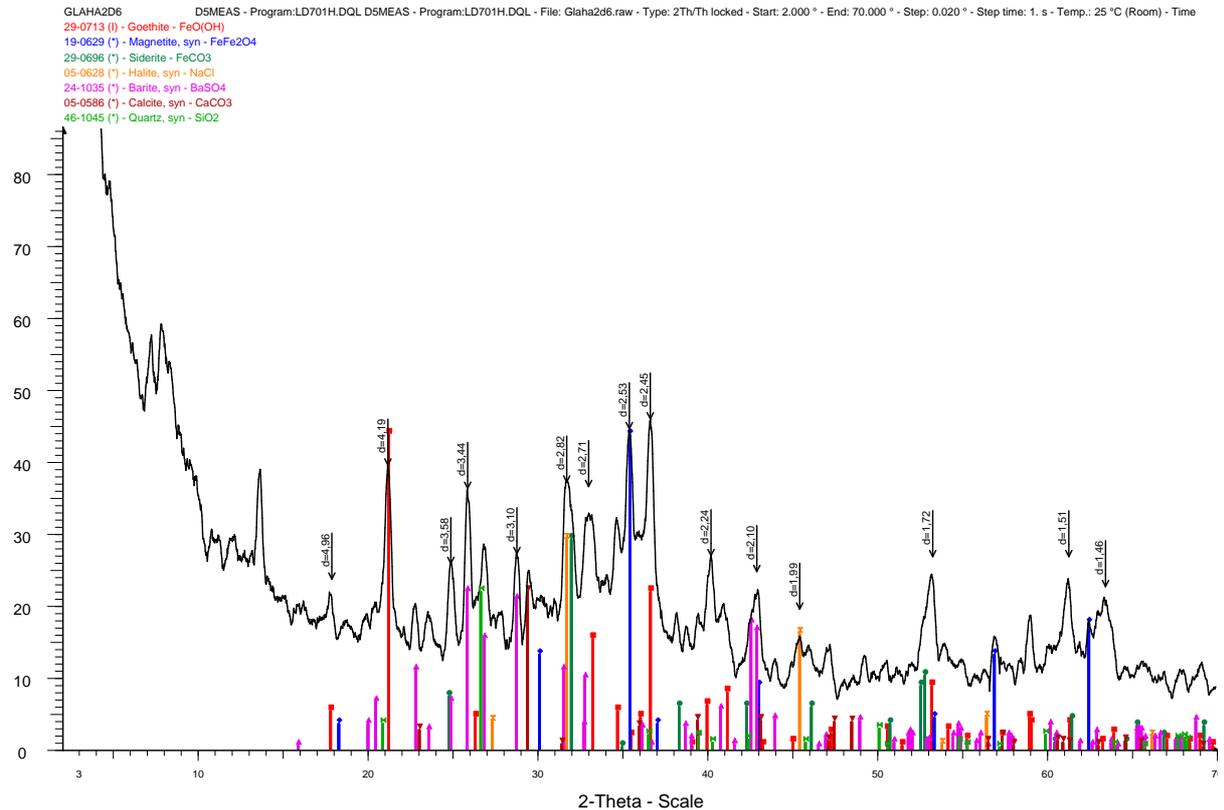


Analyse qualitative des dépôts récupérés du puits GLAHA2

# Echantillon 5, GLAHA-2 prof. = 740 m



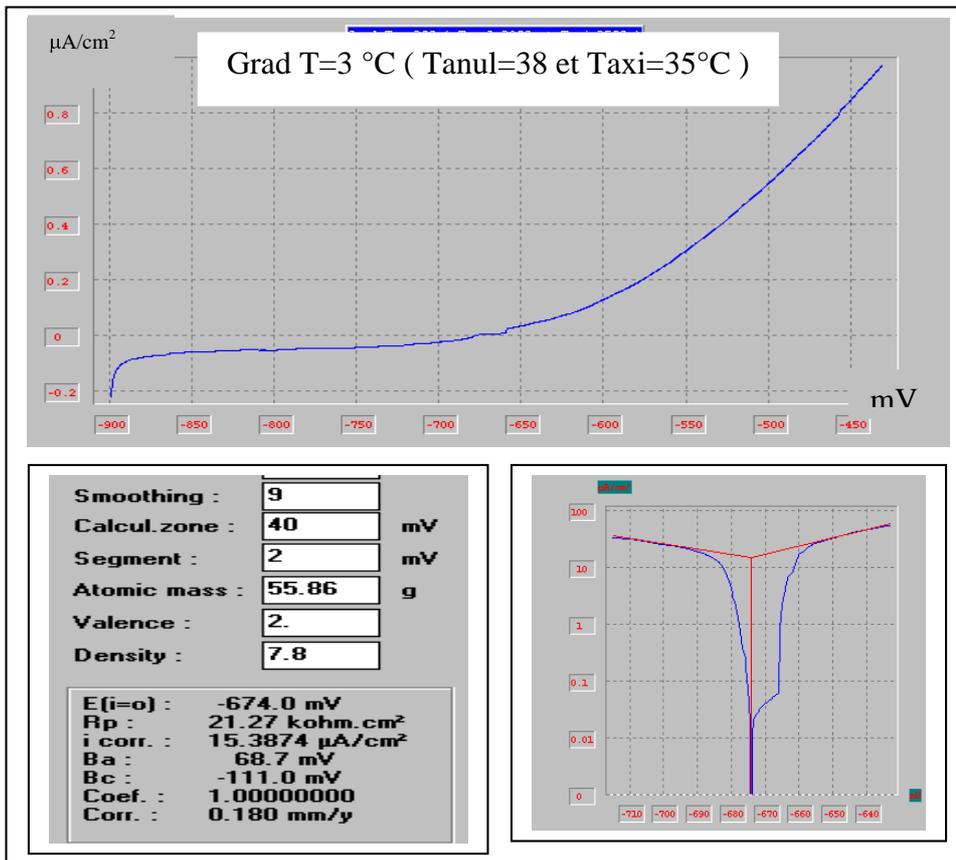
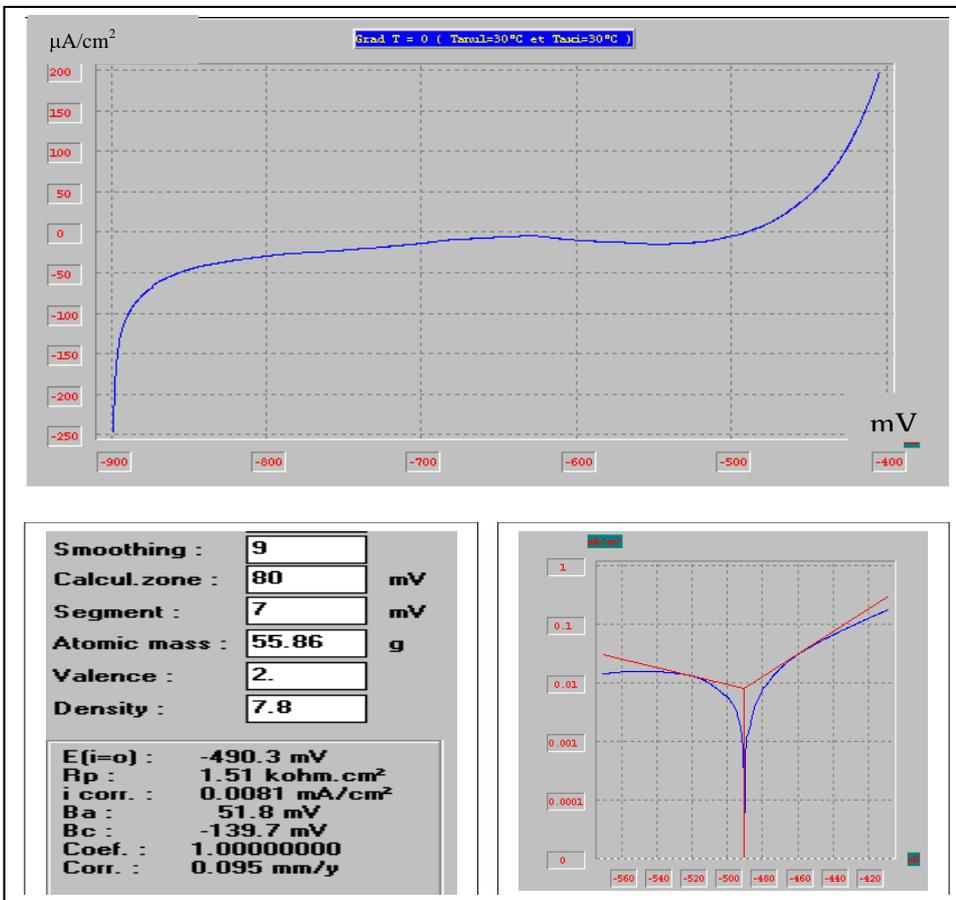
# Echantillon 6 GLAHA-2 prof.= 970 m



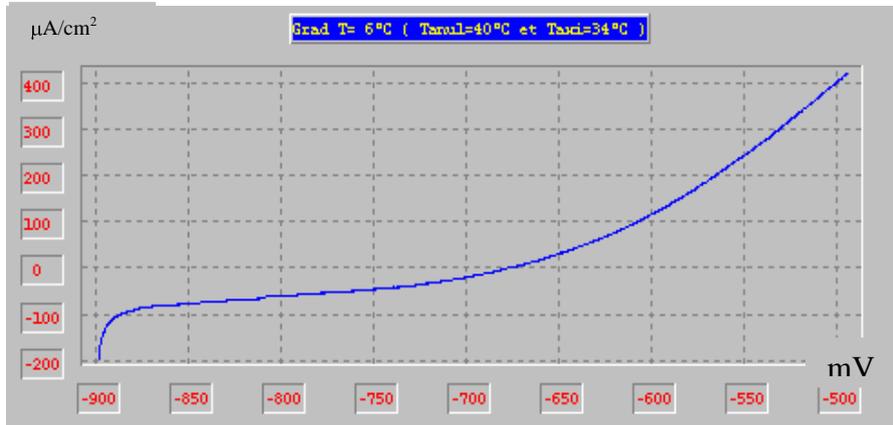
Effe Analyse qualitative des dépôts récupérés du puits GLAHA2 API 5 CT

**grad N-80 Cas d'une eau non traitée**

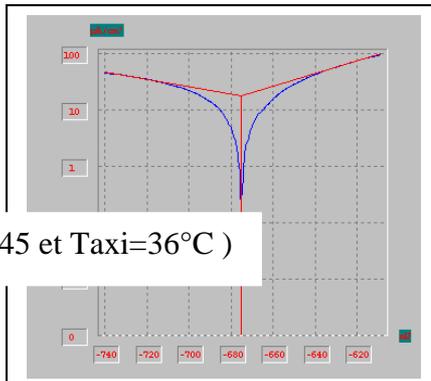
Grad T=0 ( Tanul=30 et Taxi=30°C )



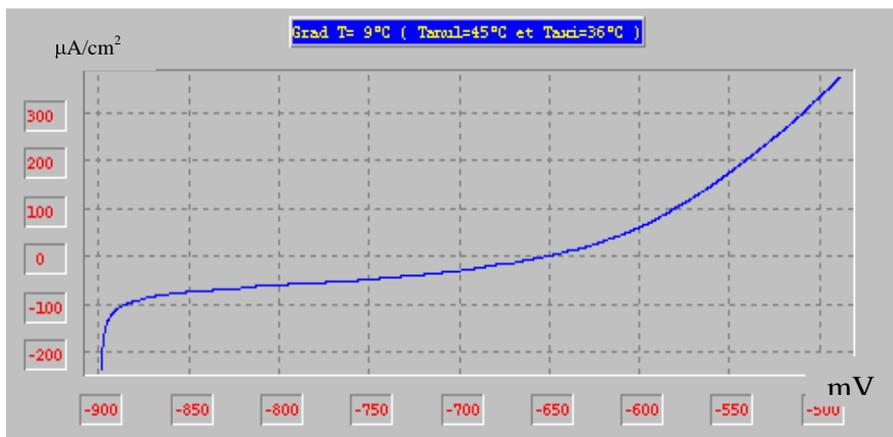
Grad T=6 °C ( Tanul=40 et Taxi=34°C )



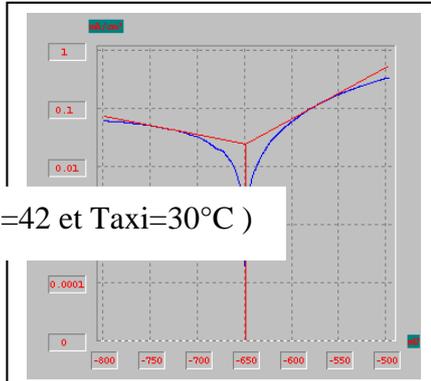
Smoothing :	9	
Calcul. zone :	65	mV
Segment :	10	mV
Atomic mass :	55.86	g
Valence :	2.	
Density :	7.8	
E(i=0) :		
Rp :		
i corr. :		
Ba :	88.2 mV	
Bc :	-151.0 mV	
Coef. :	1.0000000	
Corr. :	0.211 mm/y	



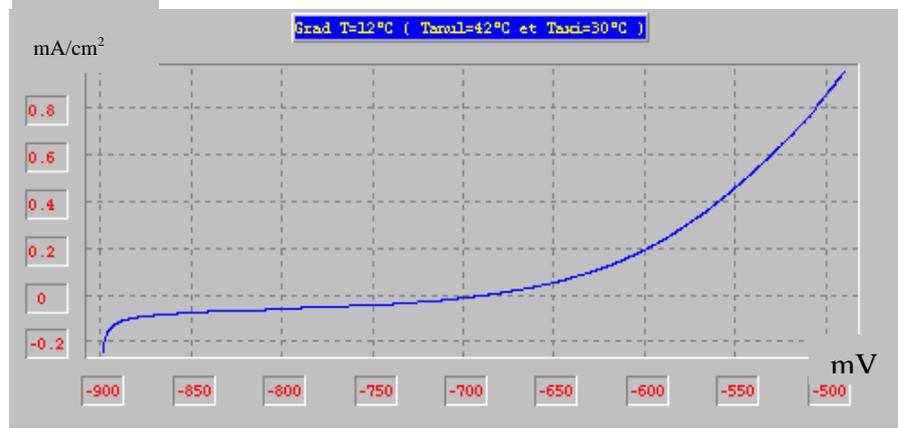
Grad T=9 °C ( Tanul=45 et Taxi=36°C )



Smoothing :	9	
Calcul. zone :	150	mV
Segment :	12	mV
Atomic mass :	55.86	g
Valence :	2.	
Density :	7.8	
E(i=0) :		
Rp :		
i corr. :	0.0246 mA/cm²	
Ba :	112.5 mV	
Bc :	-312.7 mV	
Coef. :	1.0000000	
Corr. :	0.288 mm/y	

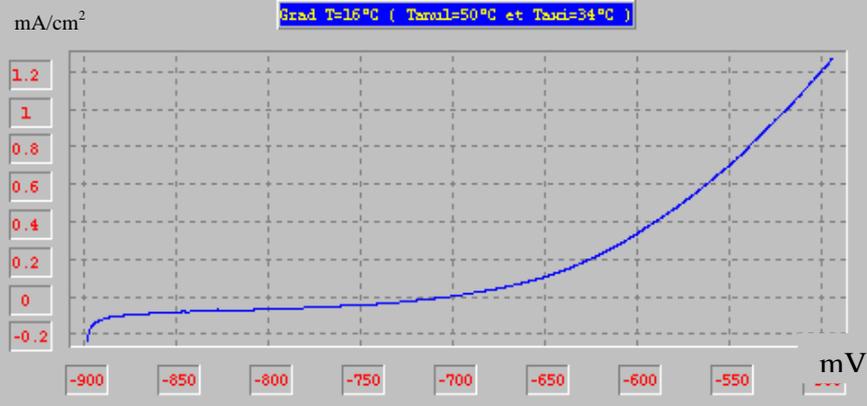
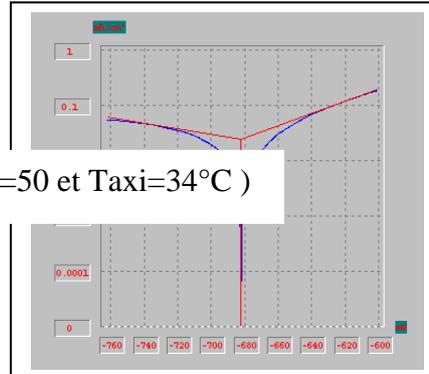


Grad T=12 °C ( Tanul=42 et Taxi=30°C )



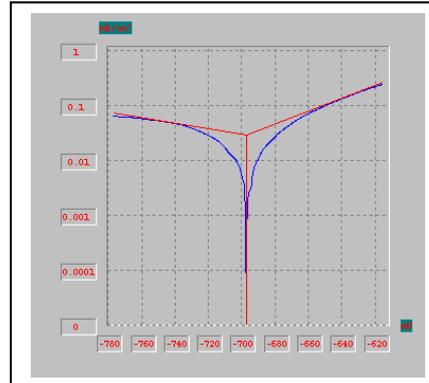
Smoothing : 9  
 Calcul.zone : 80 mV  
 Segment : 10 mV  
 Atomic mass : 55.86 g  
 Valence :  
 Density :

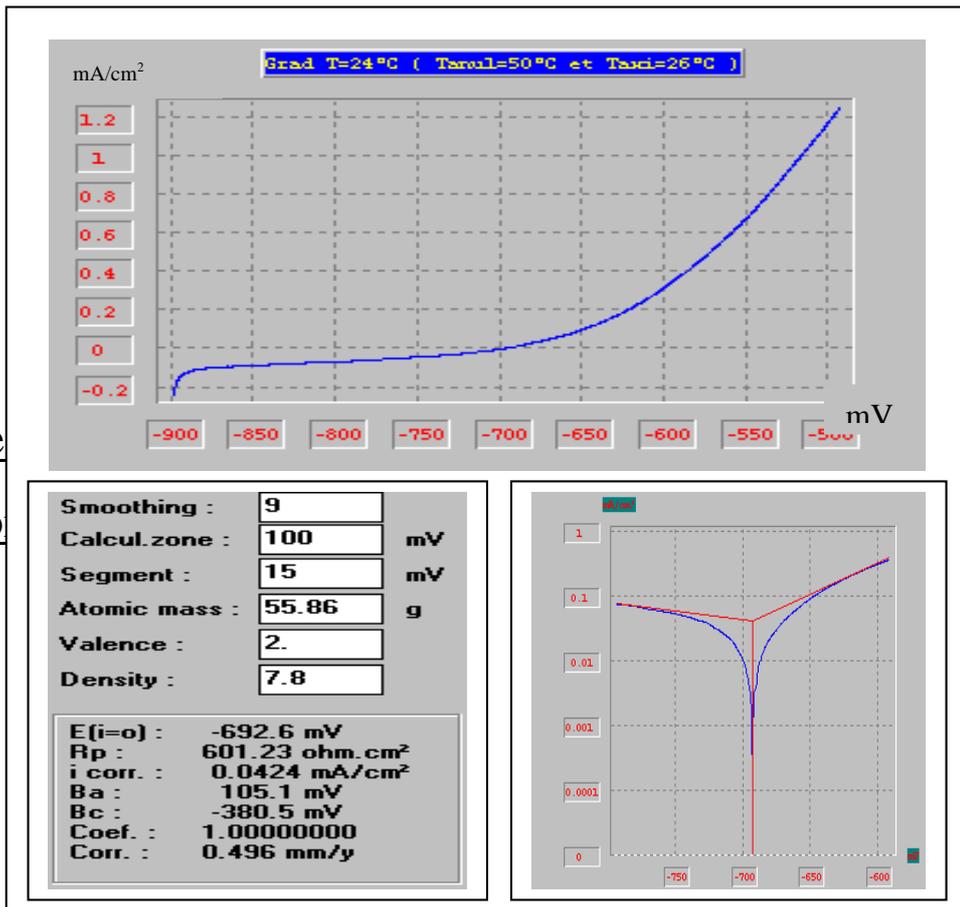
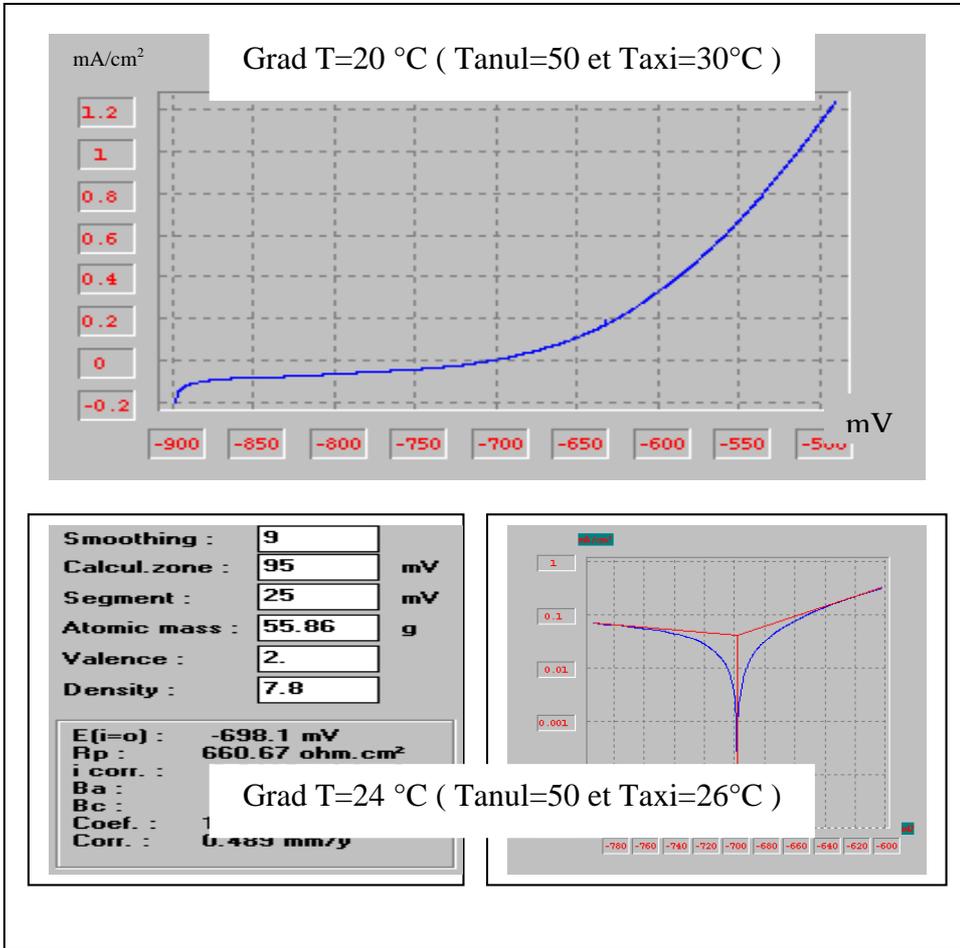
E(i=0) : -682.0 mV  
 Rp : 851.48 ohm.cm<sup>2</sup>  
 i corr. : 0.0251 mA/cm<sup>2</sup>  
 Ba : 90.7 mV  
 Bc : -206.7 mV  
 Coef. : 1.00000000  
 Corr. : 0.293 mm/y



Smoothing : 9  
 Calcul.zone : 80 mV  
 Segment : 7 mV  
 Atomic mass : 55.86 g  
 Valence : 2.  
 Density : 7.8

E(i=0) : -696.9 mV  
 Rp : 612.82 ohm.cm<sup>2</sup>  
 i corr. : 0.0293 mA/cm<sup>2</sup>  
 Ba : 85.5 mV  
 Bc : -200.7 mV  
 Coef. : 1.00000000  
 Corr. : 0.343 mm/y

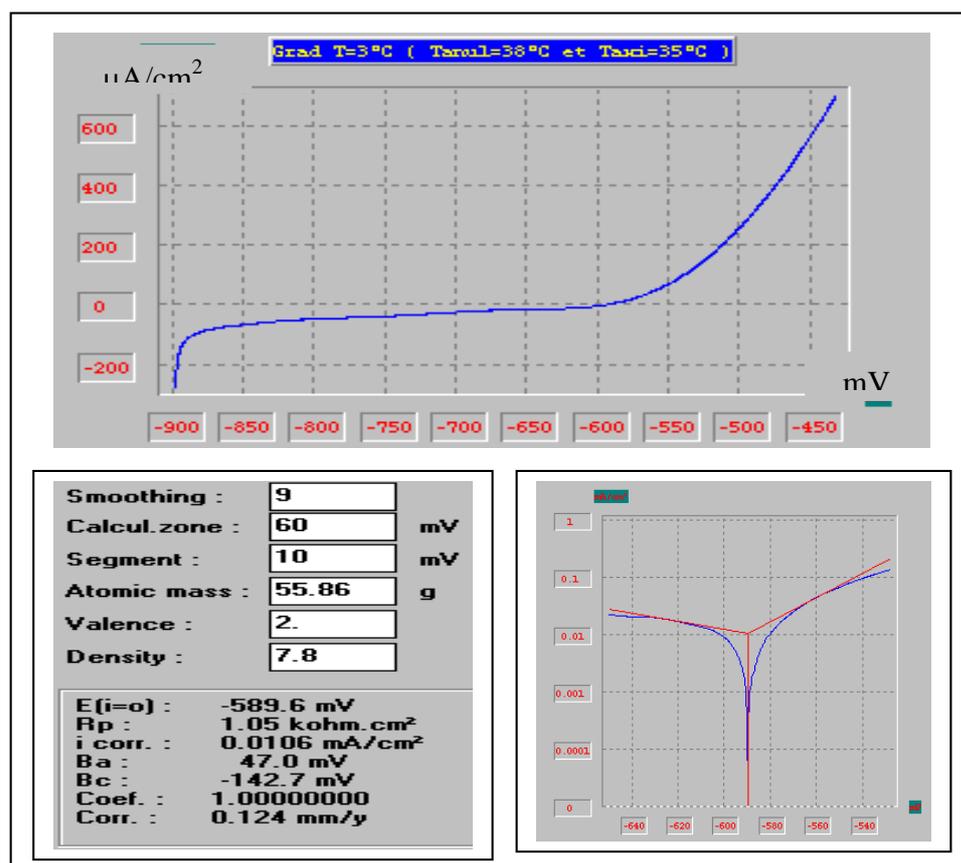
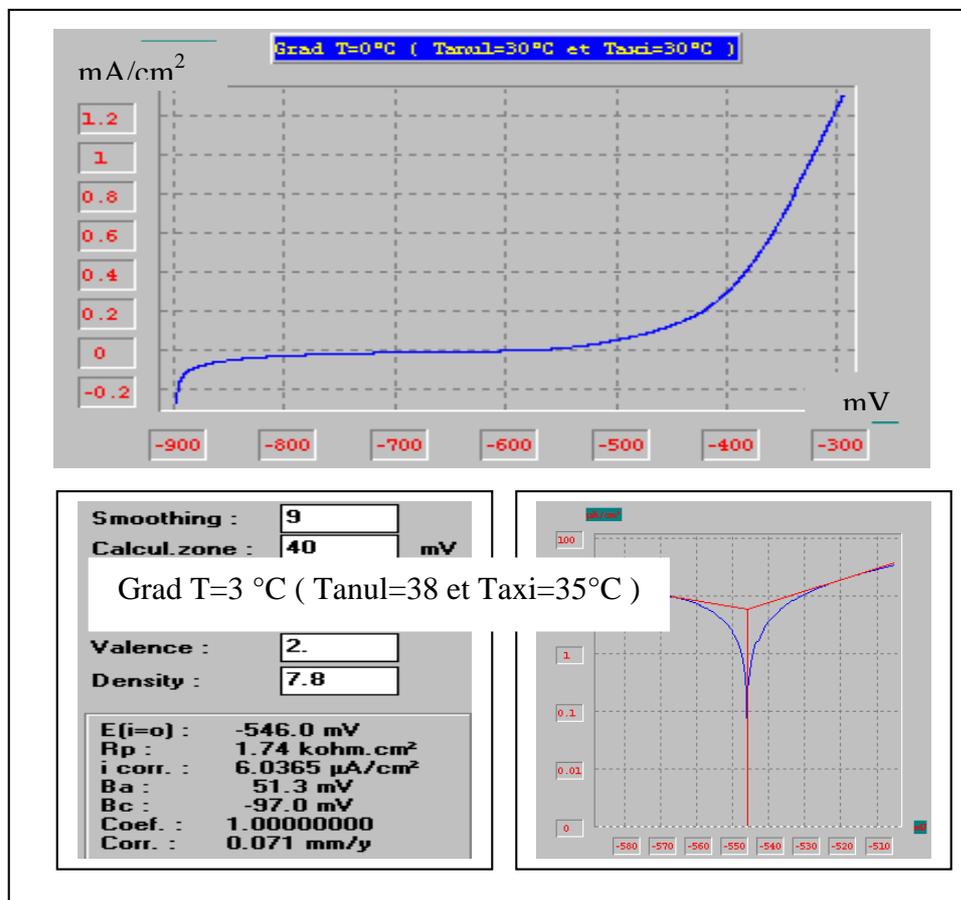




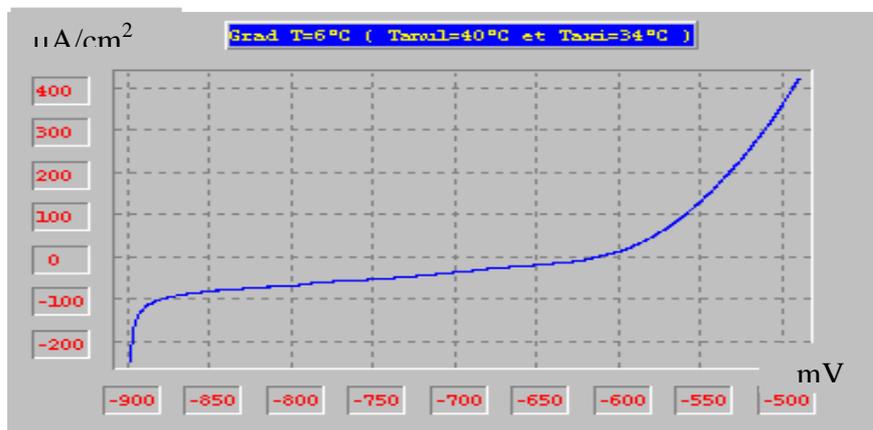
Effe  
CO

corrosion des  
traitée par

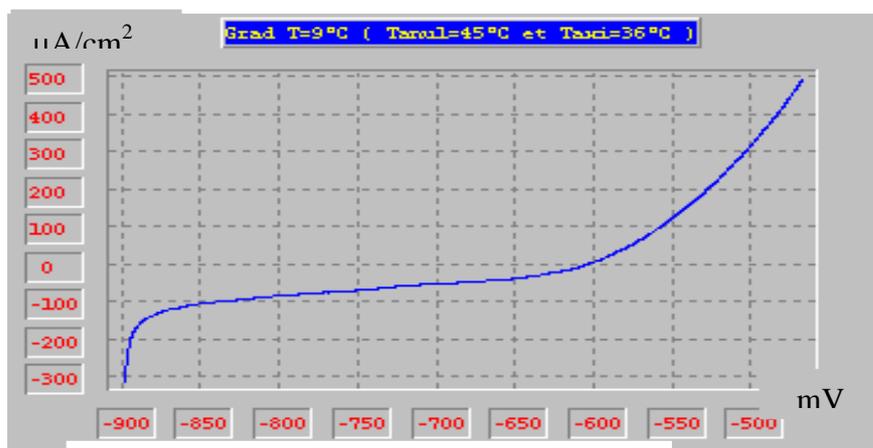
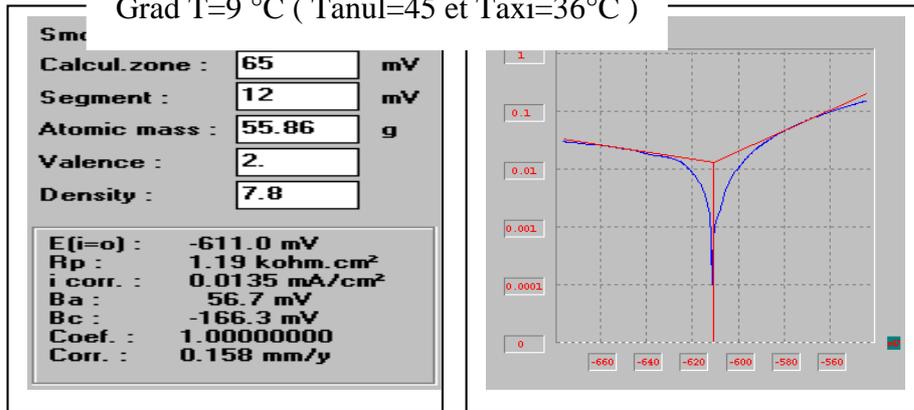
Grad T=0 ( Tanul=30 et Taxi=30°C )



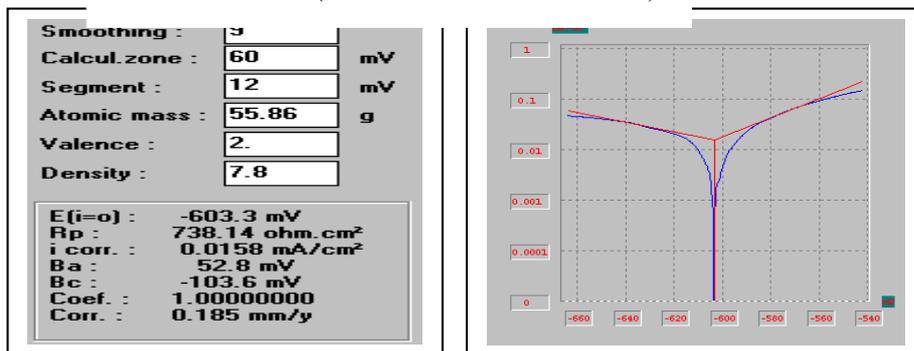
Grad T=6 °C ( Tanul=40 et Taxi=34°C )

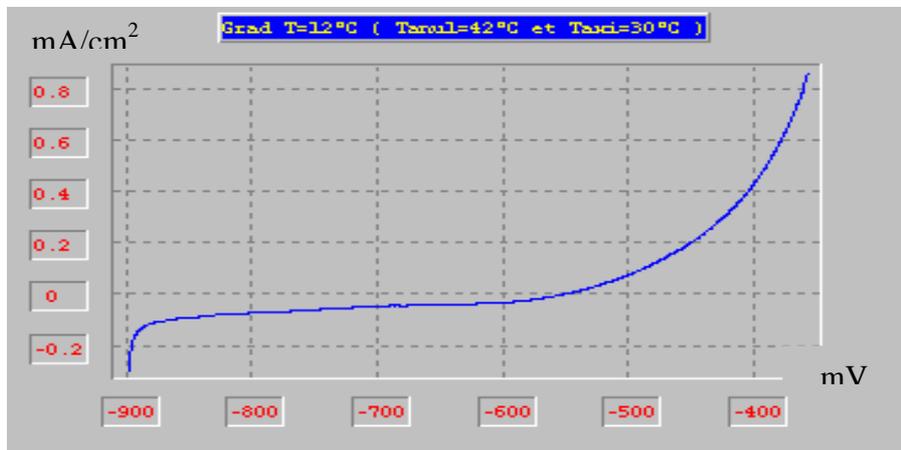


Grad T=9 °C ( Tanul=45 et Taxi=36°C )

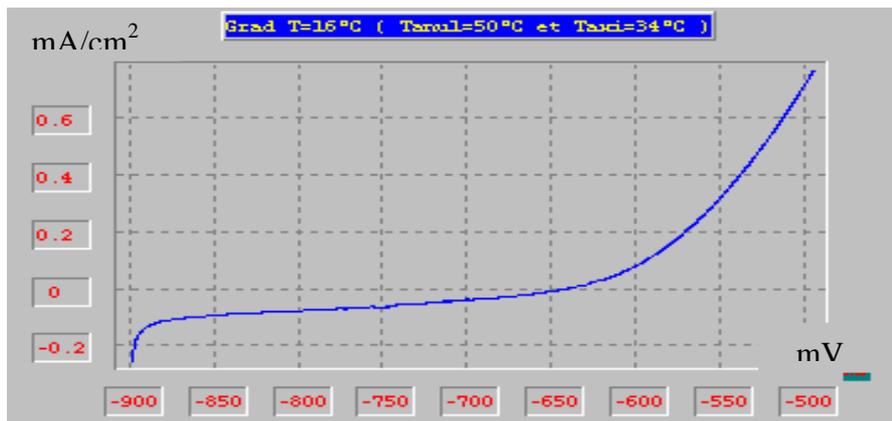
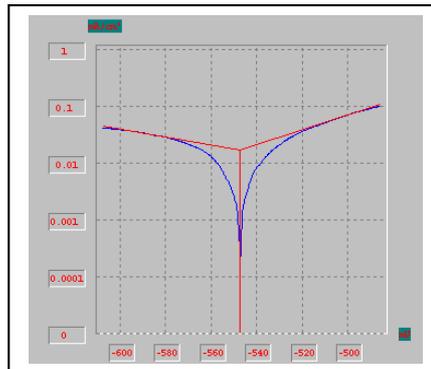


Grad T=12 °C ( Tanul=42 et Taxi=30°C )

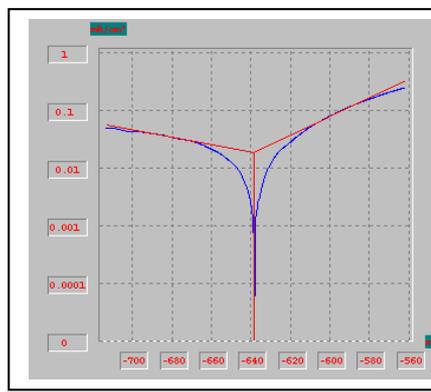




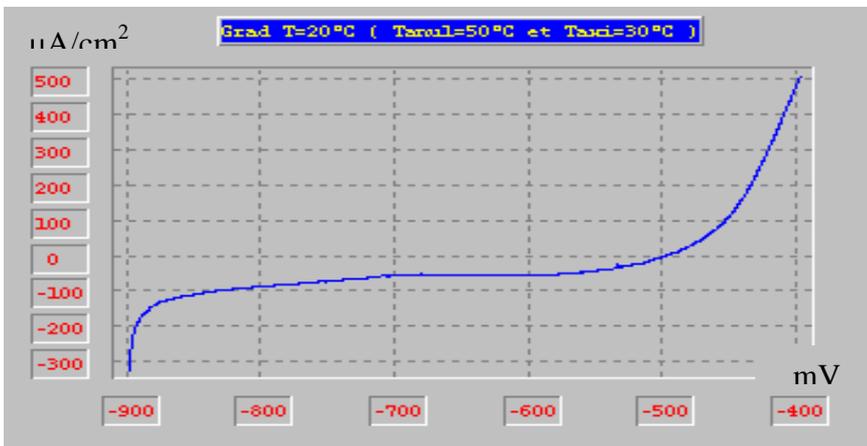
Smoothing :	9	
Calcul.zone :	60	mV
Segment :	10	mV
Atomic mass :	55.86	g
Valence :	2.	
Density :	7.8	
E(i=0) : -547.2 mV		
Rp : 1.02 kohm.cm <sup>2</sup>		
i corr. : 0.0173 mA/cm <sup>2</sup>		
Ba : 76.1 mV		
Bc : -142.1 mV		
Coef. : 1.0000000		
Corr. : 0.203 mm/y		



Smoothing :	9	
Calcul.zone :	75	mV
Segment :	28	mV
Atomic mass :	55.86	g
Valence :	2.	
Density :	7.8	
E(i=0) : -638.2 mV		
Rp : 848.87 ohm.cm <sup>2</sup>		
i corr. : 0.0194 mA/cm <sup>2</sup>		
Ba : 62.2 mV		
Bc : -155.8 mV		
Coef. : 0.99806460		
Corr. : 0.227 mm/y		



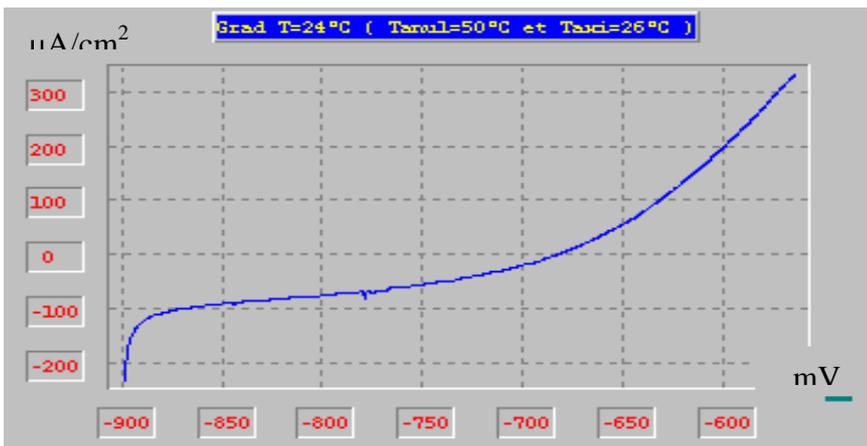
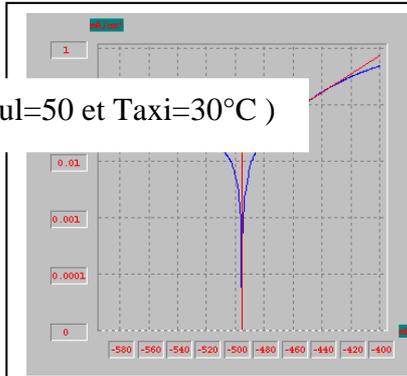
Grad T=16 °C ( Tanul=50 et Taxi=34°C )



Smoothing : 9  
 Calcul. zone : 95 mV  
 Segment :  
 Atomic mass :  
 Valence : <  
 Density : 7.8

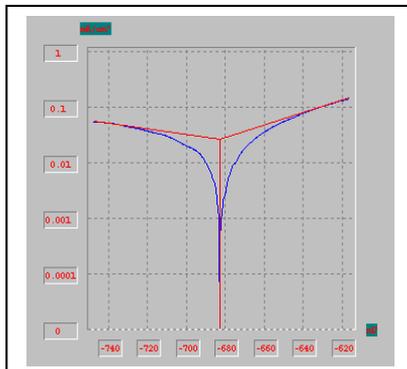
E(i=0) : -495.6 mV  
 Rp : 890.43 ohm.cm<sup>2</sup>  
 i corr. : 0.0211 mA/cm<sup>2</sup>  
 Ba : 61.3 mV  
 Bc : -122.8 mV  
 Coef. : 1.0000000  
 Corr. : 0.247 mm/y

Grad T=20 °C ( Tanul=50 et Taxi=30°C )



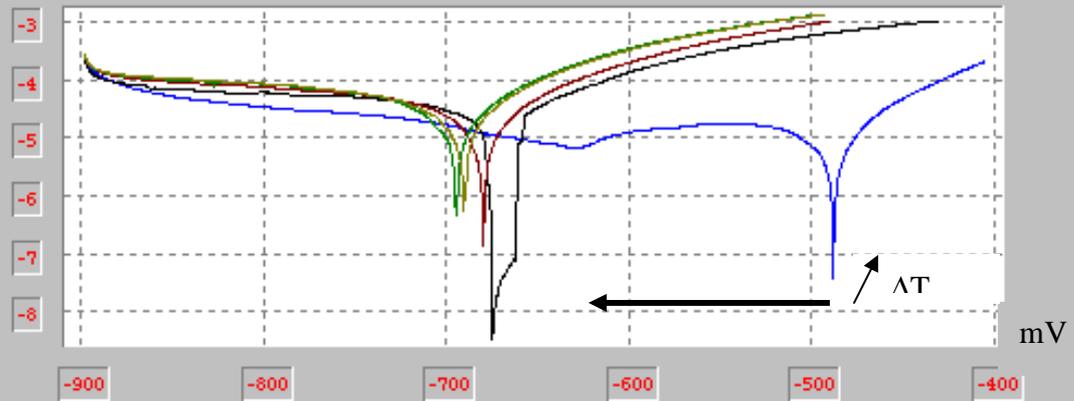
Smoothing : 9  
 Calcul. zone : 65 mV  
 Segment : 20 mV  
 Atomic mass : 55.86 g  
 Valence : 2.  
 Density : 7.8

E(i=0) : -682.5 mV  
 Rp : 784.55 ohm.cm<sup>2</sup>  
 i corr. : 0.0268 mA/cm<sup>2</sup>  
 Ba : 88.7 mV  
 Bc : -188.8 mV  
 Coef. : 1.0000000  
 Corr. : 0.313 mm/y

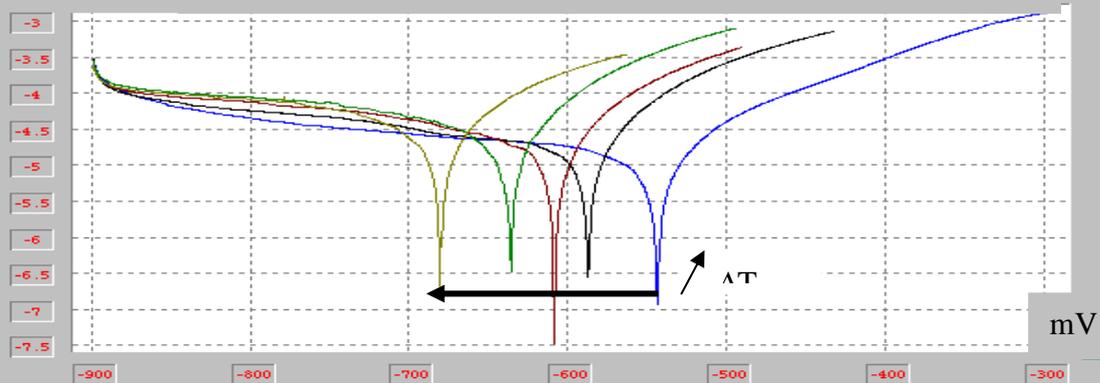


Grad T=24 °C ( Tanul=50 et Taxi=26°C )

Log i Courbe de polarisation sans et avec  $\Delta T$  pour eau non traitée



Log i Courbe de polarisation sans et avec  $\Delta T$  pour eau traitée



## BIBLIOGRAPHIE

- 1 - Annuaire des technologies clés, p.317 ( 2004 )
- 2 - Méthodes d'accroissement du taux de récupération de pétrole, p.277
- 3 - Cours de production, tome VI, récupération assistée, p.13 ( 1975 )
- 4 - Historique de la région de Haoud-Berkaoui, document techniques puits ( 2003 )
- 5 - Bourenan.A, JST3, Sonatrach ( 1998 )
- 6 - Gouget, Duga, manuel de traitement des eaux d'injection, technip, ( 1973 )
- 7 - Mamanou.A, magister, université de Ouargla ( 2003 )
- 8 - Mecheri.L, magister, université de Ouargla ( 2003 )
- 9 - Corrosion et inhibition des puits et collectes , technip ( 1981 )
- 10 - Corrosion control in the oil field with ELF, application technology
- 11 - *Bounoughaz, Rapport N° 12/9.1017, CRD Boumerdes ( 2000 )*
- 12 - Précis de corrosion, édition ( 1994 )
- 13 - Pipe line and gas journals, ( mars 2003 )
- 14 - Revue Sonatrach, N° 40, ( octobre 2003 )
- 15 - Manuel de traitement des eaux de refroidissement dans le domaine pétrolier
- 16 - Jean Claude Charbonnier, la corrosion, p.352
- 17 - Dieter Landolt, corrosion. Chimie de surface, p.112
- 18 - M.Helie, matériaux métalliques, phénomène de corrosion, université l'EVRY VAL, France
- 19 - Nace. Standard RP 0 175 – 99, item N° 21017 ( 1999 )
- 20 - Traitement des eaux dans l'industrie pétrolière, technip, p.36 ( 1972 )
- 21 - Procédures, Référence. PCR. 001 – Version V-01
- 22 - Alain Guinier, métallographie et techniques d'analyse, p.143 ( 1998 )
- 23 - Producing –logging tools and interpretation ( schlumberger producing log interpretation )
- 24 - José ouin, transfert thermique, p.36 ( 1998 )
- 25 - Naoui.H, corrosivité de l'Albien, CRD Boumerdes ( 2000 )