

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES



Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Mémoire de Magister

Présenté par :

M^{elle}. MEDDAHI Khalida

En vue de l'obtention du diplôme de **MAGISTER** en :

Filière : Génie des polymères

Option : Chimie et physique des polymères

TITRE DU MEMOIRE

**Contribution à l'étude de l'incompatibilité entre un inhibiteur de corrosion
et un inhibiteur de dépôt**

Devant le jury composé de :

Pr. DJELALI Nacer Eddine	Professeur (UMBB/ FS)	Président
Pr. ALLIOUCHE Djamel	Professeur (UMBB/ INGM)	Examineur
Mr. ELHADI Djamel	MCA (Université de Blida)	Examineur
Mr. KHODJA Mohamed	MCA (IAP)	Invité
Dr. MEKKI Daouadji Mohamed	MCA (UMBB/FS)	Rapporteur

Dédicace

Au nom de l'amour de l'obéissance et du respect, je dédie ce travail A mes très chers et adorables parents qui sont toujours ma source de courage et de réussite

A mon très chère Yacine qui m'a donné de courage et l'enthousiasme

A mes nouveaux et nièce : Fares, Yasser, Amir et Farah

A mes très chères sœurs et frères

A tous mes amies merci pour votre soutien.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier Dieu, le tout-puissant, qui m'a aidé à réaliser ce travail.

*Ce travail a été effectué au Laboratoire de Traitement et Mise en Forme des Polymères (LTMFP) à l'Université de Boumerdès, et au laboratoire de centre de recherche et de développement CRD, au laboratoire de recherche UR,MPEFSI- UMBB. Et sous la direction scientifique du Professeur **Mohamed MEKKI Daouadji**, que je tiens à exprimer ma profonde gratitude, qui a bien voulu m'encadrer pour le suivi théorique et pratique de ce projet. J'en suis très reconnaissante envers lui pour son aide, ses conseils, sa compétence, mais aussi pour sa bonne humeur et sa haute modestie.*

*En premier lieu, j'adresse mes remerciements au président de jury, le Professeur, **DJELALI Nacer Eddine**,*

*Je remercie très chaleureusement le juré **ALiouche Djamel**, Directeur du laboratoire de recherche LTMFP, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et de contribuer à mener ce travail dans d'excellentes conditions.*

*Je remercie très chaleureusement le juré **ELHADI Djamel**, professeur au niveau de l'université de Blida d'avoir accepté de juger mon travail.*

*Je remercie Dr. **KHOUDJA Mohamed**, maitre de recherche à Institut Algérienne de Pétrole (IAP), d'avoir accepté de juger mon travail.*

*Je remercie, Mme **BOUDIEB Naima** doctorante au sein du laboratoire LTMFP, vos propositions, vos commentaires et vos questions m'ont permis d'avancer vers de nouveaux horizons. Je présente aussi mes remerciement à toutes personnes qui m'ont aidé de près ou de loin pour la réussite de ce travail, surtout les autres membres du laboratoire L.T.M.F.P qui m'ont bien vouloir de travailler dans de meilleures conditions, en particulier Melle **BOUGUETTAYA Nadia** pour son aide et son écoute sans oublier mes camarades en poste de graduation, Mr. **HAMIDOUCHE Fahim**, Mr. **ABDOUNI Mohamed**, Mr. **MOKRANI Nadir**, Melle **TOUATI Zohra** et Melle **BOUABDALLAH Mounira**.*

Finalement, je remercie tous les enseignants et le personnel de l'université de Boumerdès.

Sommaire

Liste de figures

Liste des tableaux

Introduction générale

01

Chapitre I : La récupération secondaire de pétrole

1. Introduction	03
2. La récupération secondaire de pétrole par injection d'eau	04
3. Le choix d'injection d'eau comme mode de récupération secondaire de pétrole	05
4. Fonctionnement d'un puits producteur et d'un puits injecteur	06
4.1. Puits injecteur d'eau	06
4.2. puits producteur d'huile	06
5. Systèmes d'exploitation avec injection d'eau	07
5.1. Système d'exploitation avec injection d'eau périphérique	07
5.2. Systèmes d'exploitation avec injection d'eau centrale	07
6. La mise en oeuvre d'une injection d'eau	08
7. Les sources d'eau d'injection	09
8. L'incompatibilité entre les eaux de d'injection et de formation	10
9. Conclusion	10

Chapitre II : Les phénomènes de corrosion et d'entartrage

1. Introduction	11
2. Phénomène de corrosion	11
2.1. Définition de la corrosion	11
2.2. Facteurs de la corrosion	11
2.3. Les différents modes de la corrosion	13
2.3.1. La corrosion chimique	13
2.3.2. La corrosion électrochimique	13
2.3.3. La corrosion bactérienne	14
2.4. Aspects de la corrosion	15
2.4.1. Corrosion uniforme	15
2.4.2. Corrosion localisée	15
2.4.3. Corrosion sélective	15
2.4.4. Corrosion par piqûres	16
2.4.5. Corrosion galvanique	16
2.4.6. Corrosion cavernueuse	16
2.4.7. Corrosion sous contrainte	17
2.4.7.1. Fissuration intergranulaire	17
2.4.7.2. Fissuration transgranulaire	17
2.4.8. Fragilisation par l'hydrogène	17
3. Phénomène d'entartrage	18
3.1. La source et les conditions de formation les dépôts	18
3.2. Les types de dépôts minéraux	19
3.3. L'influence de certains paramètres sur la formation de dépôts	20
3.3.1. Influence de la température	20

3.3.2. Influence de la pression	20
3.3.3. Influence de PH	20
3.3.4. Influence de la salinité	20
3.4. Conséquences de la formation de dépôt	21
4. Conclusion	21

Chapitre III : Lutte contre la corrosion et la formation des dépôts

1 Introduction	22
2 Lutte contre la corrosion par l'utilisation des inhibiteurs	22
2.1. Définition d'un inhibiteur de corrosion	22
2.2. Propriétés essentielles d'un inhibiteur de corrosion	22
2.3. Mode d'action des inhibiteurs de corrosion	23
2.4. Efficacité d'un inhibiteur de corrosion	23
2.5. Les classes des inhibiteurs de corrosion	24
2.5.1. Selon la formulation des produits	24
2.5.1.1. Organique	24
2.5.1.2. Minéraux	24
2.5.2. Selon le mécanisme d'action électrochimique	25
2.5.2.1. Anodique	26
2.5.2.2. Cathodique	26
2.5.2.3. Mixte	26
2.5.3. Selon le mécanisme d'action interfaciale	27
2.5.3.1. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique	27
2.5.3.2. Formation d'un film intégrant les produits de dissolution du substrat	28
2.5.4. Selon le domaine d'application	28
2.6. Comportement des inhibiteurs en milieu acide	28
3. Lutte contre la formation des dépôts par l'utilisation des inhibiteurs	30
3.1. Définition des inhibiteurs de dépôts	30
3.2. Mécanisme d'action des anti-dépôts	30
3.3. Principaux anti-dépôts dans l'industrie pétrolière	31
3.3.1. Les polyphosphates	31
3.3.2. Les phosphonates	31
3.3.3. Les polycarboxyliques	33
3.4. L'effet seuil	34
4. Conclusion	35

Chapitre IV : Les méthodes de mesures

1. Introduction	36
2. Méthodes d'analyses électrochimiques pour l'étude de la corrosion	36
2.1. Les techniques stationnaires	36
2.1.1. Evolution de potentiel libre en fonction du temps	36
2.1.2. Tracés des courbes de polarisation	37
2.1.3. Evolution de la résistance de polarisation linéaire	38
2.2. Technique non stationnaire	40
2.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique	40
2.2.1.1. Principe de la méthode	40
2.2.1.2. La spectroscopie d'impédance appliquée aux études des inhibiteurs de corrosion	42

3. Méthode conductémitrique	43
3.1. Cellule de mesure	43
3.2. Principe de la méthode	44
4. Conclusion	45

Chapitre V : Protocole expérimental

1. Les mesures électrochimiques	46
1.1. Les inhibiteurs testés	46
1.2. Matériaux utilisés	47
1.3. Milieux électrolytiques	48
1.4. Dispositifs et protocole expérimentaux	48
1.5. Protocole de mesure électrochimique	51
1.5.1. Mesure de potentiel à l'abandon	51
1.5.2. La polarisation linéaire	51
1.5.3. Spectroscopie d'impédance	51
2. Mesures Conductémitriques	52
2.1. Dispositif de mesure	52
2.2. Calibration de conductimètre	52
2.3. Préparation des solutions	53
2.4. Milieux d'étude	53
2.5. Protocole de mesure	54

Chapitre VI : Résultats et discussion

1. Les mesures électrochimiques	55
1.1. Effet de la concentration de l'inhibiteur de corrosion	55
1.1.1. Mesure par polarisation linéaire	55
1.1.2. Mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique	56
1.2. Effet de la présence des anti-dépôts minéraux sur l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion	59
1.2.1. L'effet de phosphonates sur l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion	59
1.2.1.1. Mesure par polarisation linéaire	59
1.2.1.2. Mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique	60
1.2.2. L'effet de polycarboxylique sur l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion	61
1.2.2.1. Mesure par la polarisation linéaire	61
1.2.2.2. Mesure par spectroscopie d'impédance électrochimique	63
2. Mesures Conductémitriques	65
2.1. L'étude de l'influence de l'inhibiteur de corrosion sur les inhibiteurs de dépôts	65
2.1.1. Mesure à blanc	65
2.1.2. Evaluation de l'efficacité des phosphonates sur la précipitation de CaSO ₄	65
2.1.3. Evaluation de l'efficacité polycarboxylique sur la précipitation de CaSO ₄	67
2.1.4. L'effet de la présence de l'inhibiteur de corrosion sur l'efficacité de phosphonate	68
2.1.5. L'effet de la présence de l'inhibiteur de corrosion sur l'efficacité de polycarboxylique	69
2.1.6. L'effet de la présence de l'inhibiteur de corrosion seul sur la précipitation de CaSO ₄	70
Conclusion Générale et Recommandations	74

Annexe

Référence bibliographique

Résumé

La Liste des Symboles

<i>Symboles</i>	<i>Signification</i>	<i>Unité</i>
A	métal	-
P	Pression	atmosphère
T'	Taux d'inhibition	%
u ₀	est la mesure de la corrosion en absence d'inhibiteurs	-
u	est la mesure de la corrosion en présence d'inhibiteurs	-
c.m.e	La concentration minimale efficace	-
y	Le coefficient d'inhibition qui différencie les inhibiteurs entre eux	%
XO ₄ ⁻	Oxo-anion	-
E	Potentiel	V
V _{corr}	La vitesse de corrosion du métal	mm/an
i _{corr}	Densité de courant de corrosion	A.cm ⁻²
E _{corr}	Potentiel de corrosion	V
I	Courant globale de la réaction	A
I _a	Courant anodique de réaction	A
I _c	Courant cathodique	A
T	Température	K°
n	Nombre d'électrons échangés	-
∅	Facteur de symétrie	-
B _{ox}	Oxydant	-
B _{red}	Réducteur.	-
R	Constant des gaz parfait	8.32 J.mol K ⁻¹
K _a , K _c	Constants dépendant des vitesses inter-faciales élémentaires	-
C _{red,s}	Concentration de l'espèce Bred au niveau de la surface de l'électrode.	-
F	Constant de faraday	965000 C/mol
i _o	Densité de courant d' échange	A/cm ²
B _a , B _c	Pente anodique et cathodique	V/décade
η	Surtension	V
ΔE	Différence de potentiel	V
ΔI	Différence de courant	A
R _p	Résistance de polarisation linéaire	Ω /cm ²
R _e	Résistance de l' électrolyte	Ω /cm ²
E ₀	Potentiel standard	V
ω	La pulsation	en rad.s ⁻¹
Φ	Déphasage du courant alternatif par rapport au potentiel	rad
C _d	La capacité de double couche	-
f ₀	La fréquence au sommet du cercle.	Hz
Z	Impédance	Ω /cm ²
Re(z)	Partie réel de l'impédance	-
Im	Partie imaginaire	-
K _{cellule}	La constante de la cellule conductémitrique	-
G	La conductance	-
X	La conductivité	μs/cm ²
S	La surface	cm
R _x	La résistance de la solution mesurée	Ω

Liste des Figures

1^{ère} Partie : L'étude Bibliographique

Chapitre I : La récupération du secondaire du pétrole par injection d'eau :

- 1. Figure I.1 :** L'exploitation secondaire par injection d'eau.
- 2. Figure I.2 :** Déplacement selon un front continu.
- 3. Figure I. 3 :** Déplacement radial.
- 4. Figure I.4 :** Principe de fonctionnement d'un puits producteur d'huile.
- 5. Figure I.5 :** Répartition des puits injecteurs en cas d'injection périphérique.
- 6. Figure I.6 :** Répartition des puits injecteurs en cas d'injection centrale avec des lignes coupant le gisement.
- 7. Figure I. 7 :** Répartition des puits injecteurs en cas d'injection en bordure du contour de gisement
- 8. Figure I. 8 :** Répartition des puits injecteurs en cas d'injection en nappe triangulaire et carré.

Chapitre II : Phénomène de corrosion et formation des dépôts minéraux:

- 1. Figure II.1:** Illustration de la double couche
- 2. Figure II.2 :** (a) corrosion localisée (b) corrosion localisée d'un métal
- 3. Figure II.3.a :** L'aspect métallographique de la corrosion par piqure.
- 4. Figure II.3.b :** Schéma illustrant la Corrosion par piqûre.
- 5. Figure II.4 :** Corrosion sous tension.
- 6. Figure II.5 :** Formation des dépôts à l'intérieur les conduites.

Chapitre III : Lutte contre la corrosion par l'utilisation des inhibiteurs :

- 1. Figure III.1 :** Diagrammes d'Evans: présence d'un inhibiteur anodique, cathodique et mixte.
- 2. Figure III.2:** Modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique
- 3. Figure III.3 :** (a) dispersion des nucléus formés et (b) stabilisation des dépôts en croissance.
- 4. Figure III.4:** la solubilité des sels en fonction du temps avec et sans présence de l'inhibiteur de dépôts.

Chapitre IV : Les méthodes de mesures

1. **Figure IV.1** : Courbe de polarisation $I = f(E)$.
2. **Figure IV.2** : Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique.
3. **Figure IV.3** : tracé dans le plan complexe (plan de Nyquist).
4. **Figure IV.4**: schéma de la cellule de mesure de la conductivité.
5. **Figure IV.5** : schéma montre le principe de fonctionnement d'un conductimètre.

2ème Partie : Protocoles et dispositifs expérimentaux:

1. **Figure V.1** : Schéma représentatif d'une électrode de travail.
2. **Figure V.2** : Photographie représentatif de la cellule électrochimique.
3. **Figure V.3** : Montage électrochimiques.
4. **Figure V.4** : Photographie du dispositif de mesures électrochimiques.
5. **Figure V.5** : Photographie d'un conductimètre.

3ème Partie : Résultats expérimentaux :

1. **Figure VI.1**: L'efficacité d'inhibition de la corrosion en fonction de la concentration de l'inhibiteur de corrosion
2. **Figure VI.2** : Diagramme de Nyquist obtenue dans le HCl 0,1 M correspond à l'électrode d'acier P110 dans une solution d'inhibiteur de corrosion à différents concentration
3. **Figure VI.3** : L'évolution de l'efficacité d'inhibition en fonction de la concentration de l'inhibiteur de corrosion
4. **Figure VI.4** : L'efficacité d'inhibition de la corrosion en fonction de la concentration de l'inhibiteur de dépôt (phosphonates) en présence de 20ppm de l'inhibiteur de corrosion(RP).
5. **Figure VI.5**: L'efficacité d'inhibition de la corrosion en fonction de la concentration de l'inhibiteur de dépôt (phosphonate) en présence de 20ppm de l'inhibiteur de corrosion(SIE).
6. **Figure VI.6**: L'efficacité d'inhibition de la corrosion en fonction de la concentration de l'inhibiteur de dépôt à base polycarboxylique en présence de 20 ppm de l'inhibiteur de corrosion(RP).

7. **Figure VI.7:** L'efficacité d'inhibition de la corrosion en fonction de la concentration de l'inhibiteur de dépôt à base polycarboxylique en présence de 20 ppm de l'inhibiteur de corrosion (SIE).
8. **Figure VI.8 :** L'évolution de la conductivité spécifique de la solution à blanc
9. **Figure VI.9 :** L'évolution de la conductivité spécifique de la solution en présence de 4ppm phosphonates.
10. **Figure VI.10:** L'évolution de la conductivité spécifique de la solution en présence de 2ppm polycarboxylique.
11. **Figure VI.11 :** L'évolution de la conductivité spécifique de la solution en avec inhibiteur phosphonate 4ppm et en présence de 20ppm de l'inhibiteur de corrosion.
12. **Figure VI.12 :** L'évolution de la conductivité spécifique de la solution en présence de 2ppm polycarboxylique et 20ppm de l'inhibiteur de corrosion.
13. **Figure VI.14 :** L'évolution de la conductivité de la solution en présence de 20ppm inhibiteur de corrosion.

Résumé :

Les inconvénients majeurs de la récupération assistée de pétrole par injection d'eau sont la corrosion et la formation des dépôts qui posent beaucoup de problèmes au niveau des puits pétroliers, les installations de production et de traitement des hydrocarbures.

Le présent travail est consacré à l'étude, au moyen des techniques électrochimiques de spectroscopie d'impédance et de polarisation linéaire, le comportement d'un inhibiteur de corrosion filmant à base d'amine vis-à-vis la corrosion d'acier au carbone P110 dans un milieu corrosif d'acide chlorhydrique 0,1M sans et en présence des inhibiteurs de dépôts minéraux. Les résultats obtenus indiquent que l'inhibiteur inhibe efficacement la corrosion de l'acier lorsque celui-ci est immergé directement dans une solution corrosive contenant les molécules dissoutes de l'inhibiteur. Son efficacité inhibitrice augmente avec sa concentration et diminue considérablement en présence des anti-dépôts à base phosphonates ou polycarboxyliques. Cette diminution de l'efficacité a été justifiée par des réactions de combinaisons entre les molécules de l'inhibiteur de corrosion et les anti-dépôts minéraux, ce qui diminue le taux de recouvrement de la surface d'acier par les molécules inhibitrices de corrosion. Basé sur les résultats obtenus, des mesures complémentaires de conductivité ont été proposées dont le but de vérifier l'effet antagoniste entre l'inhibiteur de corrosion et ceux des anti-dépôts minéraux.

La fonction inhibitrice de corrosion choisie (amine grasse) est la fonction usuelle et son efficacité a été testée en présence d'inhibiteurs de dépôts usuellement utilisées dans l'industrie pétrolière (phosphonates et polycarboxyliques).

Les mots clés :

Récupération assistée, gisement, inhibiteur de corrosion, dépôts minéraux, sulfate de calcium, étude électrochimique, conductimétrie.

ملخص

العوائق الرئيسية الناتجة من الاستخلاص المعزز للنفط عن طريق حقن المياه هي التآكل و تكوين الرواسب التي تسبب في الكثير من المشاكل علي مستوي المنشآت السطحية والسفلى لأبار النفط، مرافق إنتاج وتصنيع النفط والغاز.

يخصص هذا العمل لدراسة ، سلوك مثبت الصدأ المستند إلى أمين المخصصة لحماية تآكل الكربون الصلب "ب110"المغمور مباشرة في محلول حمض الكلوروهيدريك 0.1 في غياب وجود مثبتات الرواسب المعدنية وذلك باستخدام تقنيات التحليل الطيفي الكهروكيميائية و الاستقطاب الخطي.

النتائج التي تم الحصول عليها تشير إلى أن هذا المثبط يمنع بشكل فعال تآكل الكربون الصلب المغمور بشكل مباشر في محلول حمضي يحتوي على جزيئات مذابة من المانع. القوة المثبطة لهذا المركب تزيد مع زيادة تركيزه في المحلول كما أن وجود مثبتات الرواسب المعدنية فوسفونات و بوليكربوسيلات تقلل بشكل ملحوظ من كفاءة مثبت التآكل بمرر هذا الانخفاض في الكفاءة إلى تفاعلات كيميائية بين جزيئات مثبت التآكل و مثبتات الرواسب المعدنية مما يقلل من معدل الاسترداد من السطح الصلب المغطاة بجزيئات مثبت الصدأ . واستنادا إلى النتائج التي تم التوصل إليها تم اقتراح قياسات التوصيلية بهدف التحقق من التأثير المتبادل بين مانع الصدأ ، و مثبتات الرواسب المعدنية.

الوظيفة المثبطة للتآكل المختارة (أمين دهني) هي الوظيفة المعتاد استخدامها ، وجرى اختبار فعاليته في وجود مثبتات الرواسب المعدنية التي يشيع استخدامها في مصانع إنتاج المحروقات و النفط (فوسفونات و بوليكربوسيلات)

كلمات البحث

معالجة المياه، التآكل، الصدأ، مثبت، الكالسيوم، الكيمياء الكهربائية، التوصيلية، الاستخلاص المعزز

Abstract

The major drawbacks of the enhanced oil recovery process by injection water are corrosion and the formation of deposits that cause a lot of problems in the oil wells, production facilities and processing of hydrocarbons.

This work is devoted to the study, using electrochemical impedance spectroscopy and linear polarization techniques, the behaviour of a corrosion inhibitor filming amine-based against the corrosion of P110 carbon steel in a corrosive medium of hydrochloric acid 0,1 M, in the presence of mineral scale inhibitors. The results obtained indicate that the corrosion inhibitor effectively inhibits the corrosion of steel when it is directly immersed in the corrosive solution. Its efficiency of inhibition increased with its concentration, and decreased significantly in the presence of scale inhibitors as poly phosphonate or polycarboxylic. This decrease in efficiency was justified by a reaction of combination between molecules of corrosion and scale inhibitors which reduces the recovery rate of the steel surface by the molecules of corrosion inhibitor. Based on the obtained results, conductivity measurements have been proposed in order to verify the antagonistic effect between the corrosion and scale inhibitors.

The selected inhibitory function of corrosion (fatty amine) is the usual function ; and its effectiveness has been tested in the presence of scale inhibitors commonly used in the oil industry (phosphonates and polycarboxylic).

Keywords:

Enhanced recovery, reservoir, corrosion, deposits, inhibitor, calcium sulfate, electrochemistry, conductivity.

Introduction

Dans un champ de pétrole qui s'étend sur des dizaines ou des centaines de kilomètres carrés, les paramètres tels que la pression exercée à la sortie des puits ainsi que la température du pétrole sont très variables sans parler de la qualité des hydrocarbures, et de la structure des roches et leur perméabilité, à la fin tous ces paramètres et bien d'autres vont déterminer les réserves récupérables.

En effet, on ne peut généralement, au premier stade de la production, récupérer qu'une faible fraction du pétrole contenu dans le gisement (de l'ordre de 30% en moyenne), on parle dans ce cas de récupération " Primaire", où le pétrole est produit spontanément sous le seul effet de la pression régnant dans le réservoir. Au fur et à mesure de l'extraction du brut, la pression interne du gisement diminue et tend vers la pression atmosphérique.

Depuis de nombreuses années, des travaux de recherche ont été entrepris pour améliorer la récupération finale des gisements, une des méthodes la plus couramment utilisée est dite "Secondaire" ou "Récupération assistée", qui consiste à injecter dans la formation des fluides sous pression, les fluides injectés peuvent être de différentes natures suivant les gisements et suivant leurs disponibilités (eau, gaz naturel, fumée...)

La plus part des gisements à grande utilisation se trouve systématiquement réserves de pétrole sont exploités avec injection d'eau (water flood). Cette large utilisation de l'eau sous pression est justifiée par son faible coût, sa disponibilité en volume suffisante. Mais cette compromise pour deux (02) inconvénients majeurs **la corrosion** et **les dépôts** issu de l'incompatibilité de deux (02) eaux, par des interactions physicochimiques entre deux espèces contenus dans les eaux d'injections et les eaux du gisement et qui provoquent des dégradations irréversibles particulièrement dangereuses pour les installations de production du fond comme de surface et pour la roche réservoir elle-même.

Dans le cadre des travaux de recherche relatifs à mettre en place une méthode de lutte contre la corrosion métallique et la déposition des dépôts par un traitement chimique, les industries pétrolières utilisent des inhibiteurs de corrosion et des anti dépôts à base phosphonate, polymère..Etc. Il est nécessaire donc de connaître les données de base de fonctionnement de ces produits, leurs limites d'utilisation, leur efficacité et leur compatibilité.

Les inhibiteurs de corrosion à base d'amine sont les plus couramment utilisés dans l'industrie pétrolière comme moyen de protection des surfaces d'acier au carbone des installations de fond comme de surface à cause de leurs bon efficacité inhibitrice.

Actuellement, l'objectif de l'industrie pétrolière ne réside pas de trouver un inhibiteur de corrosion efficace lorsqu'il est utilisé seul mais aussi de s'assurer qu'il est compatible avec les autres produits chimiques de traitement utilisés.

Le présent travail s'inscrit dans le cadre général des études théoriques et expérimentales menées dans le laboratoire, sur le comportement d'un inhibiteur de corrosion. C'est dans ce contexte que nous avons étudié l'inhibition de la corrosion d'un acier au carbone, le P110, par un inhibiteur de corrosion à base d'amine et évaluer son efficacité sans et en présence des inhibiteurs de dépôts minéraux à base phosphonate et polymères. Pour y parvenir, nous avons utilisé des techniques électrochimiques et conductimétrique qui nous ont permis de déterminer l'efficacité inhibitrice de notre inhibiteur ainsi que d'étudier l'effet antagoniste/synergétique entre l'inhibiteur de corrosion et les anti-dépôts minéraux.

La première partie de ce travail concerne l'étude bibliographique :

- Dans le **chapitre I** nous présentons les systèmes d'exploitation avec injection d'eau et nous expliquons les raisons qui ont fait le choix de ce procédé ainsi que le problème d'incompatibilité entre les eaux de d'injection et celles de gisement.
- Dans le **chapitre II**, nous décrivons les problèmes de la corrosion électrochimique et la formation des dépôts minéraux insolubles posés dans l'industrie pétrolière utilisant ce procédé d'exploitation.
- Les **chapitres III** et **IV** sont consacrés à la présentation des inhibiteurs de corrosion et de formation de dépôts insolubles ainsi que les différentes méthodes électrochimiques et conductimétriques d'évaluation de leurs efficacités.

La deuxième partie de ce présent travail regroupe :

- Les techniques d'études et conditions expérimentales présentées dans le cinquième chapitre ;
- La discussion des résultats expérimentaux obtenus par mesures électrochimiques (les calculs d'efficacité inhibitrice de l'inhibiteur de corrosion de type amine seul à différentes concentrations, puis en présence d'autres produits de traitements (inhibiteurs de dépôts) à partir des mesures conductimétriques (pour avoir une idée sur leur compatibilité ou incompatibilité à l'échelle moléculaire c'est-à-dire savoir s'ils ont un effet synergétique ou antagoniste une fois utilisés ensemble).
- Les perspectives.

Une conclusion générale résumera l'ensemble des conclusions auxquelles a aboutit cette étude et présentera les perspectives qu'elle apporte concernant l'étude de comportement d'un inhibiteur de corrosion à base d'amine sans et en présence des anti-dépôts véhiculés par les eaux d'injection pour le traitement des installations de l'industrie pétrolière.

1. Introduction:

Dans la plupart des gisements de pétrole, l'expansion des fluides en place ne permet la récupération que d'une faible partie des fluides présents (plus souvent 30%). C'est pourquoi est très vite apparue la nécessité d'injecter dans ces gisements de l'énergie afin d'avoir une meilleure récupération. Les premiers procédés utilisés (l'injection d'eau et de gaz) étaient mis en œuvre, dans un second temps, après la décompression du gisement, d'où leur nom de procédé de récupération secondaire « Secondary Recovery » [1]. De ces injections résulte en effet soit une augmentation de la pression de couche si le réservoir est très décomprimé au début de l'injection, soit un ralentissement ou un arrêt de la chute de pression si l'injection est commencée avant que le réservoir soit entièrement décomprimé.

L'eau est l'un des fluides les plus souvent injectés dans les réservoirs [1], par des puits spécifiques (puits injecteurs), au cours de la récupération dite "secondaire" afin de compenser la diminution de la pression du réservoir consécutive à sa mise en production. Elle sert également pour améliorer l'efficacité de déplacement et d'extraction de l'huile (waterflood.) [2].

2. La récupération secondaire de pétrole par injection d'eau :

La récupération secondaire par injection d'eau (water flood) est le procédé le plus ancien (fin de XIXe siècle), et encore le plus employé [3]. Il consiste à injecter d'eau sous pression via des puits à base du gisement, ou bien en périphérie afin d'opérer une sorte de balayage qui poussera les hydrocarbures vers les puits de production tout en maintenant la pression dans le réservoir [4]. Son but est d'augmenter la récupération, mais aussi d'accélérer la production.

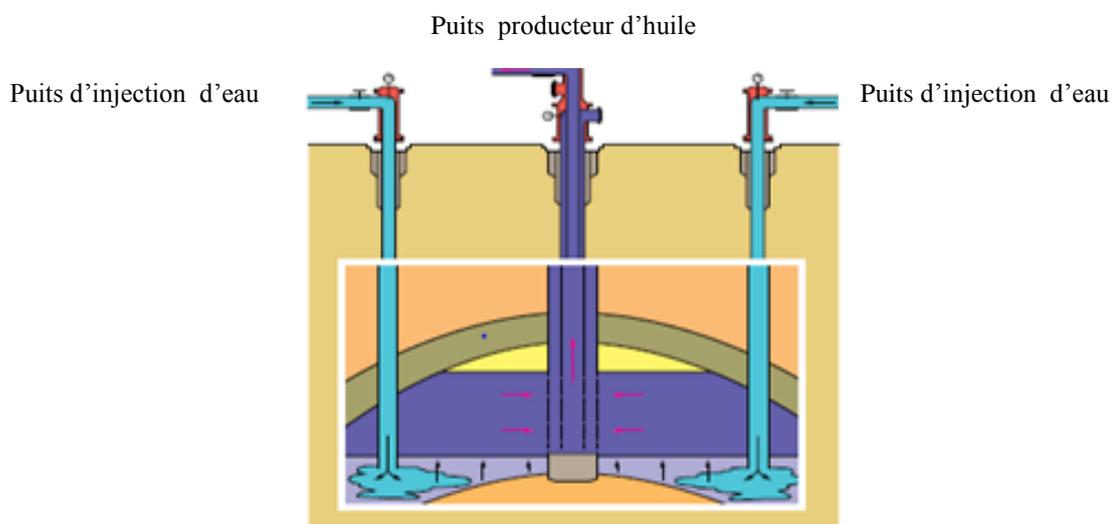


Figure I. 1 :L'exploitation secondaire par injection d'eau [5].

Deux types de déplacement d'eau peuvent être distingués :

- A. . Déplacement suivant un front continu** : C'est le cas des réservoirs de faible volume et à fort pendage, possédant à leur base un aquifère limité qui n'est pas séparé de la zone à huile par une barrière imperméable. Cet aquifère est alimenté par des puits d'injection : la montée de l'eau provoque un drainage vertical du réservoir (Figure I.2).
- B. . Déplacement radial** : C'est le cas pour des gisements plats de grande étendue. Le dispositif d'installation des puits le plus courant est la maille à 5 puits (five spot) ; chaque puits d'injection est placé au centre d'un carré dont quatre puits de production occupent les sommets. L'eau est injectée sur toute la hauteur du réservoir (Figure I.3).

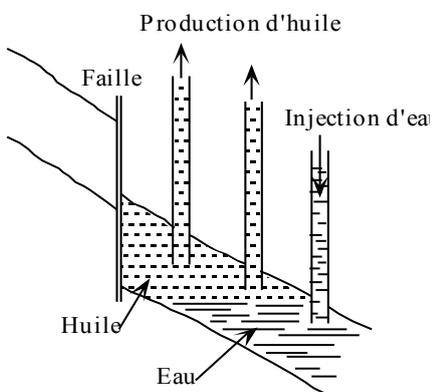


Figure I. 2 : Déplacement selon un front continu

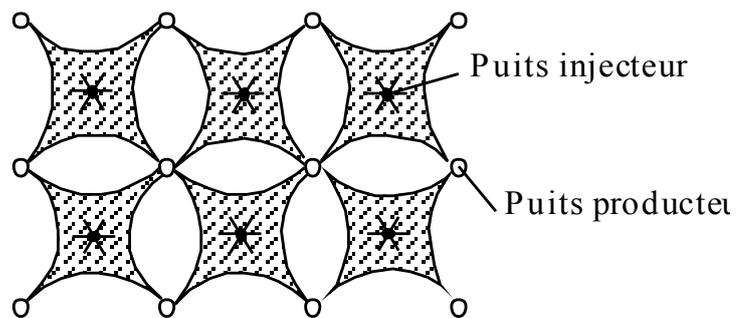


Figure I. 3 : Déplacement radial

3. Le Choix de l'injection d'eau comme mode de récupération secondaire :

L'eau est l'un des fluides les plus souvent injectés dans les réservoirs, par des puits injecteurs au cours de la récupération secondaire, leur utilisation est justifiée par :

- Son faible coût, nécessaire vu le faible prix de vente du brut comparativement aux autres matières premières;
- La disponibilité de l'eau en volumes suffisants (l'aquifère, eau de mer en offshore, les eaux de surfaces...)
- Son efficacité de déplacement de l'huile : de 20 à 80% selon son degré de capillarité, de mouillabilité à l'eau et d'hétérogénéité de la roche réservoir [1].

4. Fonctionnement d'un puits producteur d'huile et un puits injecteur d'eau :

4.1. Puits injecteur d'eau : (Figure I. 1) 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. Sa profondeur généralement atteint le gisement (3000 à 4000 m). C'est un puits dont le quel on injecte de l'eau afin de permettre le balayage de la zone productrice de pétrole [6].

Le principe de fonctionnement pour un puits injecteur gaz ou eau reste quasiment identique dans sa philosophie et quasiment dans sa conception [7].

4.2. Puits producteur du pétrole: Un gisement est formé d'un ou plusieurs réservoirs rocheux souterrains contenant des hydrocarbures [8]. Généralement, dans un gisement à huile, celle-ci se trouve entre une couche d'eau et une couche de gaz. Ces derniers exercent une pression et poussent les huiles dans le puits.

Quand un trou de forage est complété, une zone avec une pression basse est créée, et le puits peut produire.

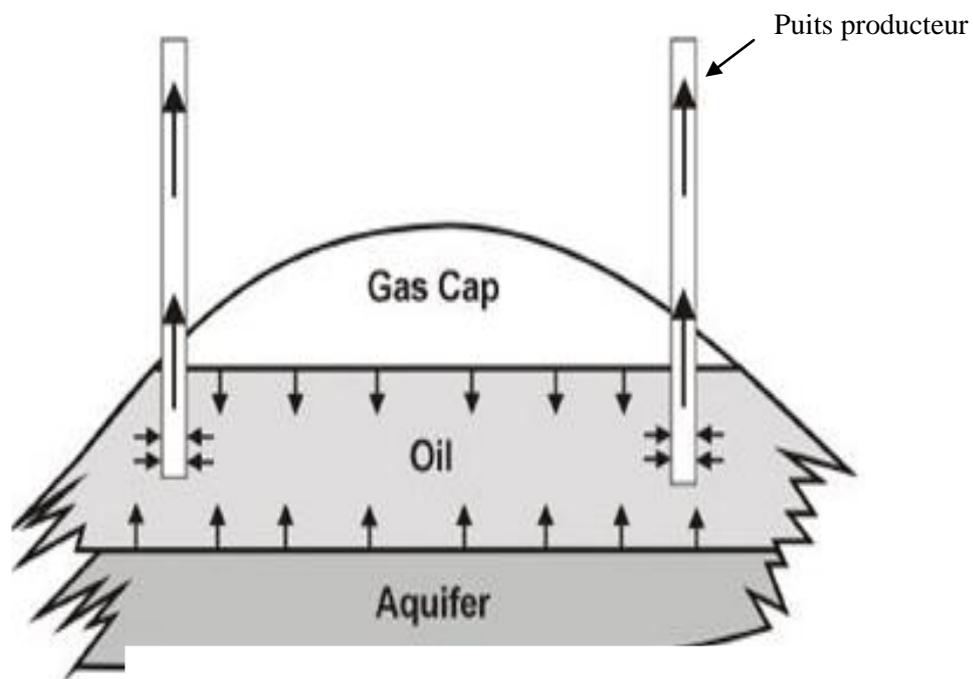


Figure I.4 : Principe de fonctionnement d'un puits producteur d'huile [09].

5. Systèmes d'exploitation avec injection d'eau :

On distingue l'injection d'eau périphérique et l'injection d'eau centrale [10] :

5.1. 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 (Figure I.5).

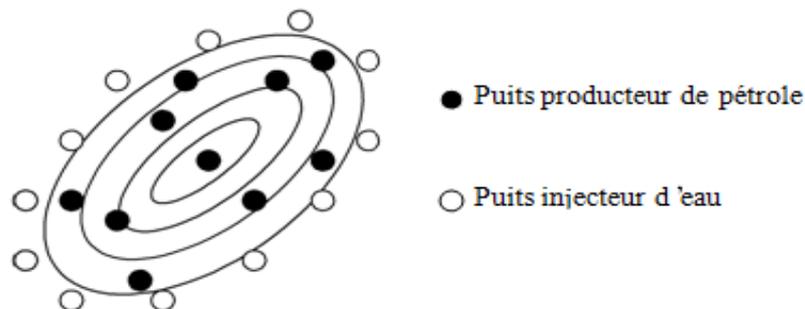


Figure I.5 : Répartition des puits injecteurs en cas d'injection périphérique

5.2. Système d'exploitation avec injection d'eau centrale :

L'injection d'eau centrale comprend :

- L'injection d'eau dans les puits coupant le gisement par des lignes est utilisée pour l'exploitation de très grands gisements de pétrole. Dans ce cas les puits d'injection divisent les grands gisements de pétrole en champs d'exploitation (Figure. I.6).

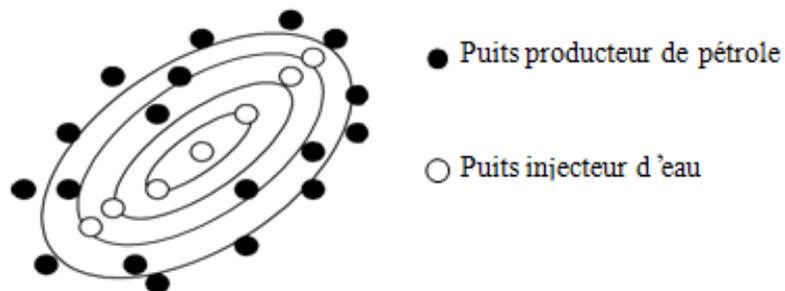


Figure I.6 : Répartition des puits injecteurs en cas d'injection centrale avec des lignes coupant le gisement

- 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 magasine de la partie pétrolifère de la couche le long du contour de la zone à pétrole (Figure I.7).

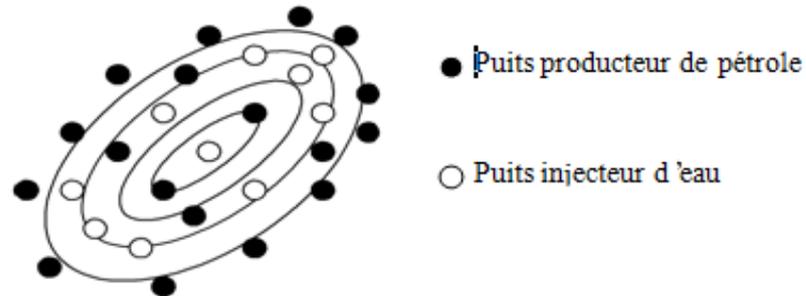


Figure I. 7 : répartition des puits injecteurs en cas d'injection en bordure du contour de gisement.

- 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 (Figure I.8) [6].

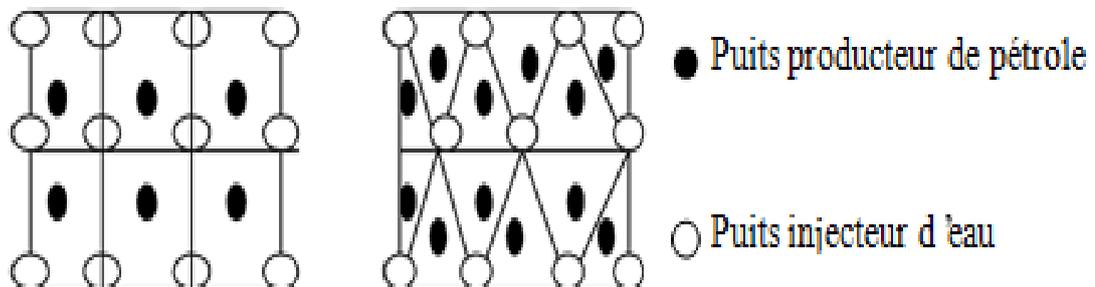


Figure I. 8 : Répartition des puits injecteurs en cas d'injection en nappe triangulaire et carré.

6. La mise en œuvre d'une injection d'eau :

Le dispositif de maintien de pression par injection d'eau comporte [11] :

- Des puits sources (puits producteurs d'eau), forés à une profondeur de 1 000 à 1 300 m.
- Une unité de pompage dont l'alimentation est assurée par l'eau provenant des puits sources.
- Une unité de traitement chimique de l'eau conçue de manière à permettre l'injection des inhibiteurs de corrosion et des bactéricides par acheminement de produits chimiques de l'unité de pompage jusqu'à la tête du puits source [12].

7. Les sources d'eau d'injection:

L'eau utilisée pour la production des carburants provient de différentes sources selon la localisation, la disponibilité et les besoins et comprend [2] :

- **Les eaux de surface :** Les eaux superficielles peuvent être captées dans une rivière ou un lac, elles offrent l'avantage d'être disponibles facilement et à des débits élevés mais elles présentent l'inconvénient de contenir des grandes quantités d'oxygènes, beaucoup de matière solides en suspension (sables, produits animaux et végétaux et des bactéries), donc un risque de colmatage des filtre des puits injecteurs et la corrosion bactérienne des tubes.
- **Nappes d'eau de faible profondeur (à quelques dizaines de mètres) :** Il s'agit de la nappe phréatique, qui offre l'avantage de contenir un faible teneur en oxygène et en matière en suspension mais la présence des composés tels que (H_2S , CO_2 dissous, des bactéries et des hydroxydes de fer) dans cette eau peut engendrer des grands problèmes de corrosion et de colmatage [3].
- **Aquifères régionaux :** Cette source d'eau est généralement la plus utilisée et la meilleure, à cause de sa faible teneur en oxygène et en matière en suspension (pratiquement nulle) [1]. En outre cette eau souvent contient des gaz dissous (H_2S et CO_2) et des bactéries anaérobies réductrices de sulfates qu'il faut se préoccuper d'éliminer avant d'être injectée.
- **Les eaux de mer :** L'eau de mer est utilisée dans le cas offshore. Cette eau est généralement très corrosive et exige un traitement qui réduit l'attaque des équipements métalliques.

En effet quelque soit l'origine d'eau injectée, cette dernière est chargée en ions organiques , inorganiques[13], des gaz dissous tel que le CO_2 dissou, O_2 et H_2S , des cations (Ca^{+2} , Ba^{+2} , Fe^{+2}),des anions (SO_4^{-2} , CO_3^{-2}), et des bactéries . La présence de ces divers ions dissous dans l'eau rend cette dernière incompatible avec les eaux de gisement ce qui cause des problèmes de corrosion et de formation des dépôts.

8. L'incompatibilité entre les eaux d'injection et de formation :

Les eaux qui pénètrent dans la roche réservoir rencontrent les eaux de gisement qui sont incompatible avec cette dernière et sous des conditions très critiques telles que : passages tortueux, parois de pores accidentées, minéraux divers susceptibles de réagir, surface de contact importante .plusieurs réactions chimiques entre les minéraux en place et les eaux qui envahissent le réservoir peuvent avoir lieu.

- Gonflement et dispersion de certaines argiles, et ce d'autant plus que l'eau injectée est douce [14] par échange d'ions entre l'eau et l'argile bentonitique ; il en résulte une réduction de la perméabilité de la roche. Cet effet est sensible au pH du milieu. Une eau acide entraînerait au contraire une contraction de ces argiles. Une telle eau serait malheureusement fortement corrosive [11].
- Dissolution du ciment intergranulaire, et ce aussi d'autant plus que si l'eau injectée est au départ peu chargée en sel en solution, ce qui peut libérer des particules.
- Des changements de salinité peuvent amorcer la libération d'éléments faiblement attachés aux parois, comme des argiles, micas, voire d'autres minéraux.
- Dépôts de précipités si les sels en solution dans l'eau d'injection sont incompatibles avec les sels en solution dans l'eau de gisement qui conduit à l'endommagement de la formation, des pertes de production et la corrosion des équipements sous dépôts.

9. Conclusion :

La récupération secondaire des hydrocarbures par l'injection d'eau (water flood) est l'un des procédés le plus employé au monde. Dans tout les cas, cette technique est affectée par le risque de l'incompatibilité entre les eaux de formation et celle d'injection qui engendrent des problèmes de corrosion électrochimique et bactérienne (des pipes , des canalisations et des équipements de surface..), de colmatage du réservoir et le bouchage des puits producteurs par formation des dépôts minéraux (CaSO_4 , CaCO_3 , BaSO_4 , SrSO_4 ..) ;ce qui conduisent à des grands investissements de réparation des installations (workover) et la diminution de la production ; le but de mettre en place un traitement chimique de l'eau d'injection est d'éviter tous ces problèmes à savoir la corrosion électrochimique, la corrosion bactérienne et la formation de dépôts insolubles via l'utilisation respectivement d'inhibiteurs de corrosion, de biocides et d'inhibiteurs de dépôts.

1. Introduction :

L'exploitation des fluides pétroliers s'accompagne de modifications des conditions thermodynamiques internes du réservoir. Celles-ci favorisent l'apparition de nombreux phénomènes physico-chimiques tels que phénomène de corrosion et la formation des dépôts minéraux. Ceux-ci se forment à la fois dans le réservoir au voisinage des puits, dans le puits et dans les équipements de surface véhiculant les fluides de production. Le traitement de ces dépôts représente un réel défi pour les pétroliers.

2. Phénomène de corrosion :

2.1. Définition de la corrosion :

La corrosion est une réaction interfaciale irréversible d'un matériau, avec un agent corrosif de son environnement (milieu corrosif), qui implique une consommation du métal et une production d'une forme réduite de l'agent corrosif [15].

Lorsqu'il est en présence d'humidité, et non protégé par des revêtements métalliques, des peintures ou des inhibiteurs de corrosion, l'acier au carbone, se corrode et tend à retrouver son état naturel d'oxyde de fer. Ce changement d'état des atomes de fer correspond à une dissolution anodique, et il est donc contrôlé par des réactions électrochimiques [16].

2.2. Facteurs de la corrosion :

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux (tableau 1).

Tableau II. 1 : Les principaux facteurs de corrosion.

Facteurs du milieu corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps.
<ul style="list-style-type: none"> • Concentration du réactif • Teneur en oxygène • PH du milieu • Température • Pression 	<ul style="list-style-type: none"> • Composition de l'alliage • Procédés d'élaboration • Impuretés • Traitement thermique • Traitement mécanique 	<ul style="list-style-type: none"> • Etat de surface • Forme des pièces • Emploi d'inhibiteur • Procédés d'assemblage 	<ul style="list-style-type: none"> • Vieillessement • Tensions mécaniques • Modification des revêtements protecteurs.

La vitesse de corrosion d'un métal dans un milieu corrosif dépend de :

- **Effet de la température :**

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion, car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif dans lequel se trouve le matériau [17].

- **Effet de l'acidité :**

La susceptibilité du matériau à la corrosion est fonction du PH de l'électrolyte. Une forte concentration en protons dans la solution augmente l'agressivité du milieu, ce qui modifie les équilibres des réactions chimiques et électrochimiques. La corrosion augmente avec la diminution du PH du milieu [18].

- **Régime hydrodynamique :**

Le transport des réactifs vers l'interface et des produits de réaction vers l'électrolyte est de nature à modifier la cinétique des réactions électrochimiques en changeant la concentration des espèces et donc le potentiel d'équilibre. Les conditions hydrodynamiques fixent les vitesses de réactions en contrôlant le transport de matière par l'établissement d'une couche limite de diffusion des espèces, appelée couche de Nernst, ce qui explique l'importance de l'agitation de l'électrolyte lors des essais de corrosion en laboratoire [19].

- **La salinité :**

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées, leur présence en solution s'accompagne d'effets complémentaires, d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu et d'autre part, la salinité a une influence sur la conductivité du milieu aqueux. [16].

- **Les ions Chlorures :**

Leur présence dans l'eau augmente sa corrosivité en réduisant, en particulier, le pouvoir protecteur des couches de surface et en conduisant ainsi à des attaques localisées.

2.3. Les Différents Modes de la Corrosion:

La corrosion peut se développer selon différents processus qui caractérisent chacun un mode de corrosion [20].

2.3.1. La corrosion chimique :

La corrosion chimique est due à une réaction chimique hétérogène entre le métal (phase solide) et son environnement en phase liquide ou gazeuse. Selon La réaction (II.1) :

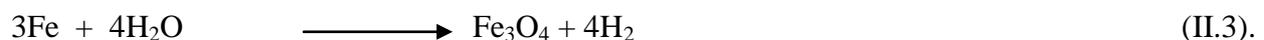


Les agent corrosifs responsables à ce type de corrosion sont : l'oxygène, les vapeurs d'eau, les gaz acides (CO_2 et H_2S), mais le plus souvent les eaux de production pétrolières contiennent du CO_2 [21], qui abaisse le PH et provoque une corrosion chimique appelé « sweet corrosion », ainsi que le H_2S qui est responsable à la corrosion du fer et la formation des dépôts de FeS qui pénalisent l'exploitation essentiellement par réduction de débit ; et représentent un risque de pollution et de colmatage. Cette corrosion est généralement rencontrée dans les industries produisant ou utilisant les acides.

2.3.2. Corrosion électrochimique :

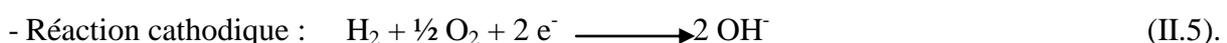
Lorsqu'ils sont placés au contact des solutions aqueuses, conductrices d'ions (électrolytes, eau condensée), les métaux réactifs conducteurs d'électrons se corrodent. La corrosion correspond au passage des atomes métalliques sous forme d'ions en solution (dissolution métallique); le cation dissous peut alors se présenter sous différentes formes: hydratée, hydrolysée ou bien encore il forme des liaisons plus complexes[22].

Des mécanismes sophistiqués sont proposés pour expliquer le passage en solution par exemple :



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

Par exemple, dans le cas de la réaction(II.2)



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 ou solide.

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 externe, devient globalement électriquement neutre, c'est ce que l'on appelle la double couche (Figure II.1).

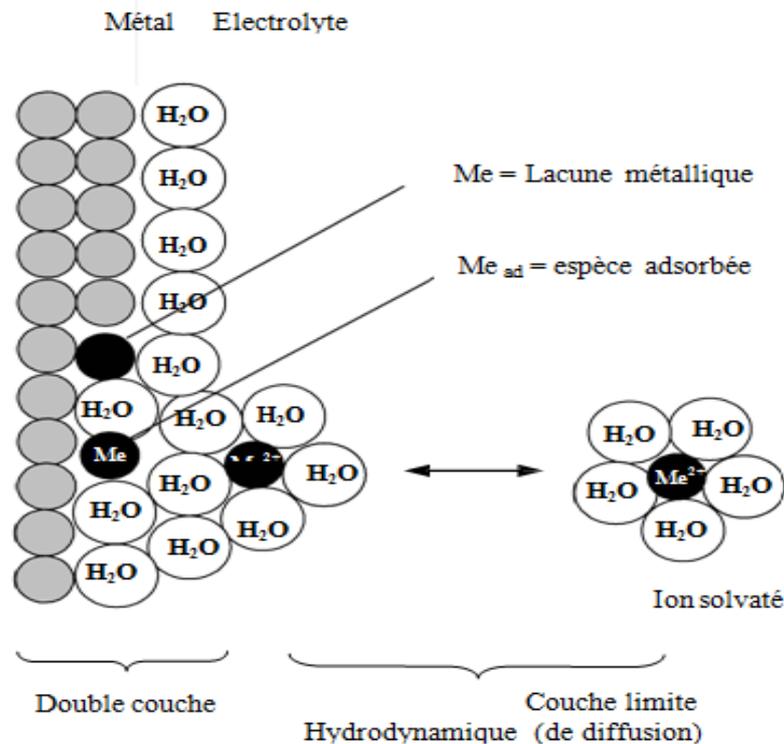


Figure II.1: Illustre de la double couche

2.3.3. Corrosion Biologique (Biocorrosion) :

La biocorrosion des matériaux correspond à l'ensemble des modifications des propriétés physicochimiques et mécaniques d'un matériau sous l'action des microorganismes (bactéries, champignons et algues). Dans le domaine pétrolier, il s'agit toujours de la corrosion bactérienne induite par les bactéries sulfurogènes en milieu anaérobie. Ces bactéries transforment les sulfates en hydrogène sulfuré qui se combine avec les sels ferreux pour donner un sulfure de fer.

La pollution locale du milieu corrosif en H₂S et son effet connu sur la corrosion, suffisent à expliquer les dommages provoqués par les bactéries [23].

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

2.4. Aspects de la corrosion :

En tenant compte de la forme et des sites de l'attaque, les principaux types de corrosion sont regroupés en deux grandes familles : la corrosion généralisée et la corrosion localisée [24].

2.4.1. Corrosion uniforme ou généralisée :

C'est la forme la plus classique. Elle se manifeste avec la même vitesse et se traduit par une dissolution uniforme due à une réaction chimique ou électrochimique sur toute la surface du métal.

2.4.2. Corrosion localisée :

La corrosion localisée découle toujours de la corrosion uniforme, par couplage galvanique entre les zones hétérogènes. Il suffit alors d'une petite anode et d'une grande cathode pour générer des vitesses de pénétration locales très importantes. Ces hétérogénéités locales peuvent être préexistantes dans le métal ou dans le milieu corrosif. Contrairement à la corrosion uniforme [25], on distingue clairement les endroits anodiques et cathodiques (Figure II.2).

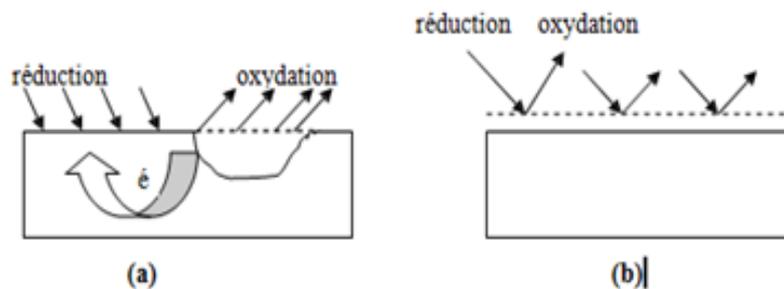


Figure II.2 : (a) Corrosion localisée (b) Corrosion homogène d'un métal [25].

Nous distinguons plusieurs types de corrosion localisée :

2.4.3. Corrosion Sélective :

Comme son nom indique, ce mode de corrosion se traduit par la dissolution sélective de l'un des éléments de l'alliage si celui-ci est homogène, ou de l'une des phases si l'alliage est polyphasé. C'est un type de corrosion très dangereux parce qu'insoupçonné, la pièce corrodée ne semble pratiquement pas concernée, alors que sa résistance diminue considérablement. Elle consiste en la dissolution sélective d'un élément d'un alliage, les autres éléments restent non attaqués. Le métal devient poreux et perd sa résistance.

2.4.4. La corrosion par piqûres :

La corrosion par piqûres est caractérisée par une attaque très localisée en certains points de la surface et provoque des piqûres. Cette forme de corrosion est produite par certains anions, notamment les halogénures (chlorures...), sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit notamment des cavités de quelques dizaines de micromètre de diamètre. La corrosion par piqûres affecte en particulier les métaux et les alliages passivés.

Les moyens pour réduire cette corrosion sont de choisir le matériau selon les conditions d'emploi, d'éviter les zones stagnantes, les dépôts et d'agir sur le milieu en travaillant aux températures les plus faibles possible [26].

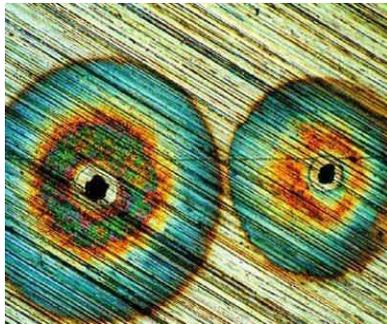


Figure II.3.a : L'aspect métallographique de la corrosion par piqure.

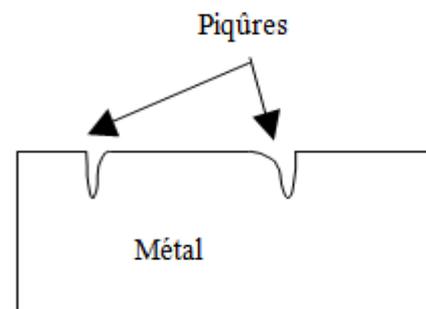


Figure II.3.b : Schéma illustrant la Corrosion par piqûre.

2.4.5. La corrosion galvanique :

Ce type de corrosion résulte du couplage électrique de deux métaux différents immergés dans la solution. Il est largement indépendant des données métalliques des matériaux. La polarisation des surfaces par couplage galvanique a pour but d'accroître la résistance à la corrosion de l'alliage le plus noble (la cathode) et de réduire la résistance à la corrosion de l'alliage le moins noble (anode).

2.4.6. Corrosion caverneuse :

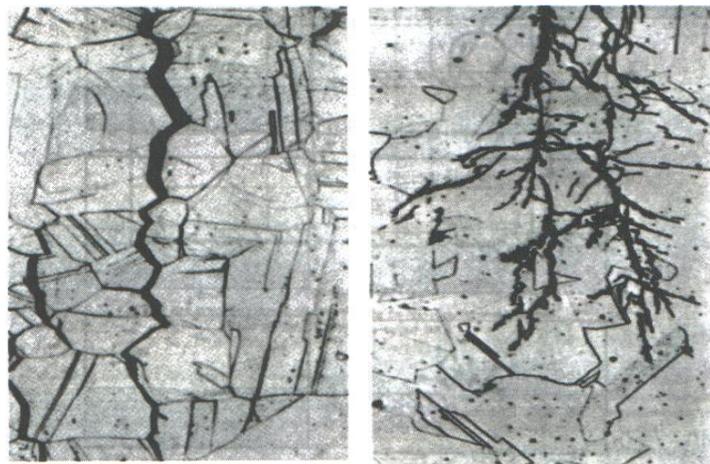
La corrosion caverneuse est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure créant ainsi une pile électrochimique. Cette attaque sélective du métal est observée dans les fissures et autres endroits peu accessibles à l'oxygène. Souvent, la corrosion caverneuse est associée à la présence de petits volumes de solution corrosive stagnante, dû à la présence de cavités, surfaces jointives ou dépôts discontinus.

2.4.7. Corrosion sous contrainte :

La corrosion sous contrainte est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique [27]. C'est une forme de corrosion d'autant plus dangereuse qu'elle peut passer inaperçue jusqu'à la fuite, ou même la rupture de la tuyauterie. Suivant la localisation des fissures à l'échelle microscopique, on distingue :

2.4.7.1. La fissuration intergranulaire : Où les fissures cheminent entre les grains : c'est le cas de la corrosion des aciers au chrome – nickel type 18-8 non stabilisés, lorsqu'ils sont soumis à un milieu acide après sensibilisation. Ce type de corrosion est un phénomène microscopique (invisible dans les étapes initiales).

2.4.7.2. La fissuration transgranulaire : Caractérisée par des fissures traversant les grains, qui se manifeste principalement dans les cas de corrosion sous tension [28].



(a) Corrosion intergranulaire (b) Corrosion transgranulaire

Figure II.4 : Corrosion sous tension

Ce processus dépend essentiellement de l'intensité des contraintes imposées, de la nature du matériau (composition chimique et structure), de l'état de surface et du milieu corrosif et de la température.

2.4.8. Fragilisation par l'hydrogène :

L'hydrogène peut pénétrer dans le métal quand il est produit à l'interface métal-film d'oxyde lors d'une réduction liée à la corrosion. En fond de fissure, le métal est nu. Il réagit avec l'eau et libère de l'hydrogène naissant qui se concentre aux joints des grains et facilite une décohésion intercrystalline [29].

3. Phénomène de formation des dépôts minéraux :

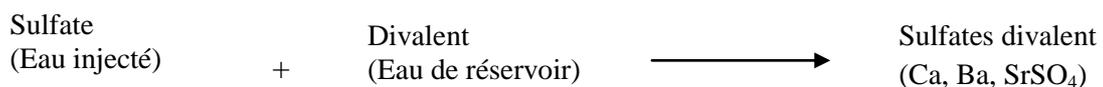
Dans le puits, avant forage, les minéraux des eaux d'injection sont dissous et en équilibre avec ceux qui constituent la roche réservoir. Ce n'est qu'au moment du forage et de l'exploitation du puits qu'ils risquent de précipiter dans le réservoir (sous forme des dépôts ou tartre), du fait des modifications des conditions thermodynamiques (T, P et PH).

La précipitation est considérée comme la production par réaction chimique, d'une espèce peu soluble dans le solvant où se produit la réaction. Elle ne se produit que si la sursaturation (concentration en soluté supérieur à sa solubilité) est très importante.

3.1. La source et conditions de formation des dépôts :

La formation des dépôts est due à [30] :

- Les dépôts se forment à cause de l'incompatibilité entre les eaux de formation et celles d'injection lorsque la sursaturation est générée [31]. Les eaux de formation sont chargées des cations Ca^{+2} , Sr^{+2} et Ba^{+2} tandis que les eaux d'injection sont chargées en SO_4^{-2} le mélange de ces eaux conduit à la formation des dépôts CaSO_4 , SrSO_4 , BaSO_4 ... [32].



- Changement des conditions thermodynamique : la pression et la température diminuent le long du tube de production (du réservoir jusqu'à la surface), ce qui conduit à des changements des conditions thermodynamiques. Celles ci favorisent la formation des dépôts [33]. Par exemple la diminution de pression et/ou l'augmentation de la température conduit à la réduction de la solubilité des sels le plus souvent le CaCO_3 :



- L'évaporation : elle augmente la concentration des solides dissous ; ce qui conduit à la saturation.
- La sursaturation est accélérée par la présence des points spécifiques (impuretés, parois rocheuses) permettant d'initier la précipitation des dépôts : la nucléation, formation de premier germe solide dans la solution (nuclei), suivant alors les étapes de germination puis la croissance du dépôt tant que les conditions thermodynamiques sont favorables [34].

3.2. Les types de dépôts minéraux :

Les dépôts les plus couramment rencontrés sont [35] :

- Le carbonate de calcium (CaCO_3) dû à l'augmentation du PH (fuite du CO_2 lors du forage et de l'exploitation du gisement) qui induit la baisse de la solubilité de CO_3^{2-} qui complexe avec les ions Ca^{2+} puis précipitent.
- Les composés ferreux (FeS , FeCO_3 , Fe(OH)_2 et le Fe(OH)_3) [36]: Ce type est rencontré généralement dans le cas où un acide est utilisé pour le traitement de l'eau; la corrosion des composants ferreux de l'installation, amène souvent des oxydes de fer à se former dans les tubes.
- Les sulfates de baryum/strontium/calcium (Ba/Sr/CaSO_4) : selon la composition de la roche réservoir, ils peuvent se former lors de l'injection des eaux de production, riches en ions SO_4^{2-} qui s'associent avec les minéraux de l'eau de formation (Ca^{2+} , Ba^{2+} et /ou Sr^{2+}).

1) **Le sulfate de strontium (SrSO_4)** : sa précipitation peut se produire par évaporation de l'eau, l'élévation de température, ou mélange d'eau non compatible selon la réaction :



Il est beaucoup moins soluble que le sulfate de calcium et présente comme lui une diminution de la solubilité en fonction de la température.

2) **Le sulfate de barium (BaSO_4)** : c'est le dépôt le plus gênant car il est dur et compact ainsi que ses limites de solubilité sont très basses. Sa formation se déroule selon la réaction :



3) **Le sulfate de calcium (CaSO_4)** : la cause principale de la formation de CaSO_4 est la baisse de pression des effluents au cours de la remontée en surface, qui en provoquant une évaporation partielle de l'eau, conduit à la sursaturation de sulfate de calcium donc une précipitation rapide par la suite selon la réaction :



Il commence à apparaître d'une façon nette à partir de 100°C . Le sulfate de calcium peut se présenter sous plusieurs formes: anhydride (CaSO_4), hémihydraté ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) et dihydraté ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Les trois formes sont beaucoup plus solubles que le CaCO_3 . Ces tartres ne se forment que si la solution serait sursaturée en sulfate de calcium à des températures élevées.

3.3. L'influence de certains paramètres sur la formation des dépôts :

Il y a plusieurs variables qui influent sur la solubilité des dépôts minéraux :

3.3.1. L'influence de la température :

Elle a une action très importante sur la solubilité et la croissance cristalline de calcium, barium et strontium de sulfates. Une augmentation de la température réduit la solubilité de CaCO_3 , SrSO_4 , et le CaSO_4 [37], mais au contraire, elle provoque une grande dissolution de BaSO_4 [38].

3.3.2. L'influence de la pression :

Les variations de pression provoquent des variations de concentration des gaz dissout, et dans ce cas, des déplacements d'équilibre susceptibles de modifier les conditions de précipitation. En effet les grands variations de pression ont lieu au cours de la remontée des effluents en surface dans les puits producteurs [39], ce qui provoque une évaporation partielle de l'eau conduisant à une précipitation rapide de BaSO_4 et CaSO_4 , par contre la diminution de la pression favorise la formation des dépôts de CaCO_3 .

3.3.3. L'influence de PH :

En effet, quand on est en présence d'un PH acide, l'activité de H^+ (qui a pour origine la dissociation des acides faibles comme le H_2SO_4), est très forte, elle attaque facilement le dépôt, par contre la présence d'un PH basique provoque la formation des oxydes qui augmente la masse du dépôt et diminue la solubilité.

3.3.4. L'influence de la salinité :

Une augmentation de la concentration des électrolytes, accélère la vitesse de formation des dépôts [40]. Dans le cas des solutions diluées, les activités des différents ions en présence peuvent être assimilées à leurs concentrations. Pour des eaux chargées en sels, ces ions sont assez rapprochés pour exercer entre eux des interactions électrostatiques non négligeables ; l'effet est d'autant plus prononcé que le nombre et les charges des ions en présence sont importantes, il est caractérisé par la force ionique qui est la demi somme des concentrations de chacun des ions multipliées par les carrés de leurs charges. Les ions sont d'autant plus marqués que la force ionique de solution est importante, il résulte de ceci que la solubilité d'un sel est augmentée par addition d'un autre sel pour peu que les deux cohabitent ne comportent pas d'ions communs.

3.4. Conséquence de la formation des dépôts dans les champs pétroliers :

Les conséquences de l'entartrage sont :

- Diminution d'échange thermique ce qui implique une augmentation de la température.
- Diminution de section de passage donc une diminution de la production et accroissement des pertes de charge.
- Possibilité de la corrosion sous dépôts des installations de surface (tête de puits, les vannes, conduites,...) et du fond (casing, tubing,...).
- Diminution de l'écoulement des hydrocarbures dû à la réduction de la perméabilité (restriction des sections de passage dans la roche réservoir).
- La formation des dépôts conduit à des grands investissements de réparation et workover des équipements du fond des puits producteurs et injecteurs.
- Le colmatage de la roche réservoir qui entoure les puits producteurs.



Figure II.5 : Formation des dépôts à l'intérieur les conduites

4. Conclusion

La corrosion et l'entartrage sont des phénomènes physico-chimiques complexes, qui ont lieu au cours de l'exploitation des gisements pétroliers et qui engendrent des problèmes de production, bouchage des installations et le colmatage des réservoirs ...

La maîtrise de la corrosion et le phénomène d'entartrage dans l'industrie pétrolière est un enjeu majeur pour assurer son développement dans des conditions optimales de sûreté et de fiabilité. Pour cette raison la prévention contre ces deux via un traitement chimique par l'utilisation des inhibiteurs s'avère plus que nécessaire.

1. Introduction :

Puisque, les pertes produites par les deux phénomènes de corrosion et d'entartrage ne se limitent pas aux gaspillages des ressources naturelles et aux pertes financières, elles peuvent compromettre aussi la sécurité humaine. Une étude de lutte contre ces problèmes doit commencer dès le début d'un projet et jusqu'à sa réalisation. Etude qui doit préciser la façon dont on doit prévenir et protéger les installations des risques produits par la corrosion et la précipitation des dépôts minéraux . Cette lutte, peut se limiter à l'addition de produits chimiques pour diminuer ou stopper ce danger, et préserver ainsi une durée de travail aux installations dans des conditions convenables. Ces produits chimiques sont appelés « inhibiteurs de corrosion » et « inhibiteurs d'entartrage ».

2. Lutte contre la corrosion par l'utilisation des inhibiteurs :

2.1. Définition d'un inhibiteur de corrosion :

La définition d'un inhibiteur de corrosion n'est pas unique, néanmoins celle retenue par la National Association of Corrosion Engineer (NACE) est la suivante: un inhibiteur est une substance qui diminue la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration [41].

L'inhibition retarde les réactions d'électrodes comme le transfert de charges ou le transport de masse et spécialement le processus de corrosion. Il consiste dans l'utilisation des substances chimiques dite inhibiteurs de corrosion, qui, en les ajoutant en petites quantités à l'environnement corrosif, réduisent la vitesse de corrosion du métal par action sur le milieu ou sur la surface du métal [42].

2.2. Propriétés essentielles d'un inhibiteur de corrosion :

D'une manière générale, un inhibiteur de corrosion doit répondre à un certain nombre d'exigences : il doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physicochimiques de ce dernier ; être stable aux températures d'utilisation ; être stable en présence des autres constituants du milieu mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu, être efficace à faible concentration ; peu onéreux et compatible avec les normes de non-toxicité[43].

2.3. Mode d'action des inhibiteurs de corrosion :

L'inhibiteur de corrosion a un mécanisme d'action qui est fonction du système de corrosion (métal + milieu) en présence duquel il se trouve. Quelque soit le mécanisme exact par lequel chaque inhibiteur agit dans les conditions dans lesquelles il est placé, il existe un certain nombre de considérations de base valables pour tous les inhibiteurs:

- l'interposition d'une barrière entre le métal et le milieu corrosif.
- le renforcement d'une barrière préexistante.
- la formation d'une barrière par l'interaction entre l'inhibiteur et une ou plusieurs espèces du milieu [44].

2.4. L'efficacité d'un inhibiteur de corrosion :

Il existe plusieurs façons d'exprimer l'efficacité d'un inhibiteur ou d'une formulation inhibitrice. Les expressions les plus courantes sont :

- Le taux d'inhibition, le plus souvent utilisé [45]:

$$T' = \frac{u - u_0}{u_0} \cdot 100 \quad (\text{III.1}).$$

Où :

- u_0 : est la mesure de la corrosion (perte de masse, intensité de corrosion, etc.) en absence d'inhibiteurs;
- u : est la mesure de la corrosion en présence d'inhibiteurs;
- Le coefficient d'inhibition γ qui différencie mieux des inhibiteurs entre eux lorsque le taux d'inhibition devient très élevés :

$$\gamma = \frac{u_0}{u} \quad (\text{III.2}).$$

- La concentration minimale efficace (c.m.e) qui ne fait pas référence au comportement du système en l'absence d'inhibiteur, mais suppose qu'un critère d'efficacité (vitesse de corrosion maximale admissible) ait été définie.

2.5. Les Classes d'inhibiteurs de corrosion:

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs. Des classements simples peuvent être proposés :

- Soit à partir de la formulation des produits (inhibiteurs organiques et inhibiteurs minéraux).
- Soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes).
- Soit à partir de leur mécanisme d'action interfaciale (inhibiteurs agissant par adsorption à la structure du métal ou par formation d'un film protecteur).
- Selon le domaine d'application [46].

2.5.1. Selon la formulation des produits :

3.5.1.1. Les inhibiteurs organiques :

Les inhibiteurs organiques représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion. Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière. Ils possèdent au moins un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel que l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont :

- ◇ Le radical aminé (-NH₂).
- ◇ Le radical mercaptan (-SH).
- ◇ Le radical hydroxyle (-OH).

Ces inhibiteurs sont les plus utilisés dans les milieux acides, ils agissent d'abord par adsorption à la surface des métaux, avant même d'intervenir dans les processus réactionnels, pour diminuer la vitesse de corrosion. Cette adsorption des inhibiteurs organiques peut se faire essentiellement par deux types de liaison : électrostatiques ou chimiques.

➤ Mécanisme d'action des inhibiteurs organiques azotés :

En plus du rôle important joué par l'adsorption de ces composés à la surface des métaux, ils peuvent avoir des effets spécifiques :

a) Effet de neutralisation ou d'alcalinisation du milieu corrosif :

La plupart des amines et de leurs dérivés ont des propriétés de bases faibles qui peuvent être exploitées pour abaisser l'activité des protons de la solution corrosive.

b) Action filmante à la surface des métaux (aciers) :

Cette action est caractéristique des amines à longue chaîne (C₁₆ ou C₁₈), l'ancrage sur la surface métallique se fait par l'intermédiaire des atomes d'azote de la molécule.

c) Hydrophobisation de la surface du métal :

L'adsorption de l'inhibiteur se fait par l'extrémité hydrophile de la molécule, l'extrémité hydrophobe libre étant celle de la chaîne aliphatique[47]. Cette dernière peut adsorber à son tour des molécules d'hydrocarbure, provoquant ainsi un accroissement de l'épaisseur de la barrière hydrophobe.

2.5.1.2. Les inhibiteurs minéraux :

Les inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieux alcalins et presque jamais en milieux acides. Les molécules minérales se dissocient en solution et les anions et les cations assurent en fait l'inhibition. Les oxyanions de type XO₄ⁿ⁻ (les chromates, les molybdates, les silicates, les phosphates) sont les plus importants inhibiteurs minéraux. Maintenant, l'emploi de la plupart de ces produits est réglementé car ils créent des problèmes pour l'environnement.

2.5.2. Selon le mécanisme d'action électrochimique :

L'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H⁺ en milieu acide). Soit les deux sites anodique et cathodique (les inhibiteurs mixtes).

2.5.2.1. Les inhibiteurs anodiques :

Ces inhibiteurs diminuent la densité du courant partiel anodique et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif (Figure III.1a). Ils ne modifient pas l'apparence du métal, mais un

film mince s'y installe. Ils comportent des agents oxydants tels que les chromates et les nitrites, ou d'autres sels comme les hydroxydes, les silicates, les borates, les carbonates et les benzoates. Ces derniers nécessitent de l'oxygène, lorsque leur teneur en oxygène est insuffisante, les inhibiteurs anodiques peuvent augmenter la corrosion [48].

2.5.2.2. Les inhibiteurs cathodiques :

Ces inhibiteurs réduisent la réaction cathodique en empêchant l'oxygène d'atteindre la surface à protéger et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif (Figure III.1b). Les sels de magnésium, de manganèse, de zinc et de nickel font partie de ces inhibiteurs. Ces sels diminuent le taux de corrosion du fer et de l'acier. Les inhibiteurs cathodiques forment un film visible sur le métal mais n'arrêtent pas complètement l'attaque [48].

2.5.2.3. Les inhibiteurs mixtes :

Presque 80% des inhibiteurs ne peuvent être classés ni anodiques, ni cathodiques, pour cela ils sont nommés mixtes [49]. Ces inhibiteurs diminuent la vitesse des deux réactions partielles, mais modifient peu le potentiel de corrosion (Figure III.1c).

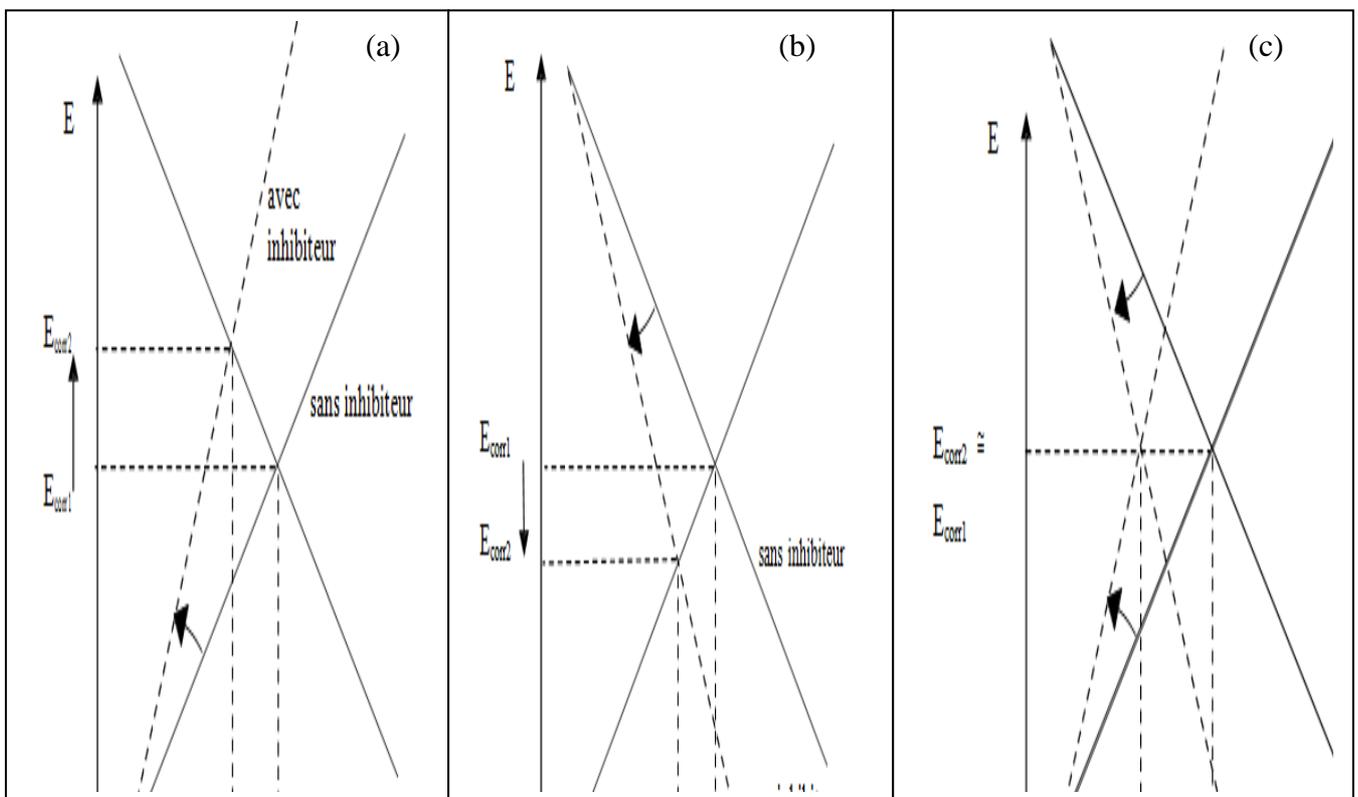


Figure III.1 : Diagrammes d'Evans: Présence d'un inhibiteur(a) Anodique (b) Cathodique et (c) Mixte.

2.5.3. Selon leur mécanisme d'action interfaciale :

2.5.3.1. Adsorption des molécules inhibitrices à la surface métallique :

La corrosion peut ralentir suite à l'adsorption d'un inhibiteur à la surface du métal. Le degré d'inhibition dépend alors de l'équilibre entre les espèces dissoutes et adsorbées. Dans le mécanisme d'adsorption l'inhibiteur forme sur le métal une couche mono ou multimoléculaire qui joue le rôle de matelas isolant vis-à-vis des espèces agressives de la solution. On admet en général, qu'une molécule d'inhibiteur déplace n molécules d'eau de la surface :



L'adsorption est le mode d'action des inhibiteurs organiques, elle résulte de l'existence des forces de Van Der Waals entre l'inhibiteur et le métal [50].

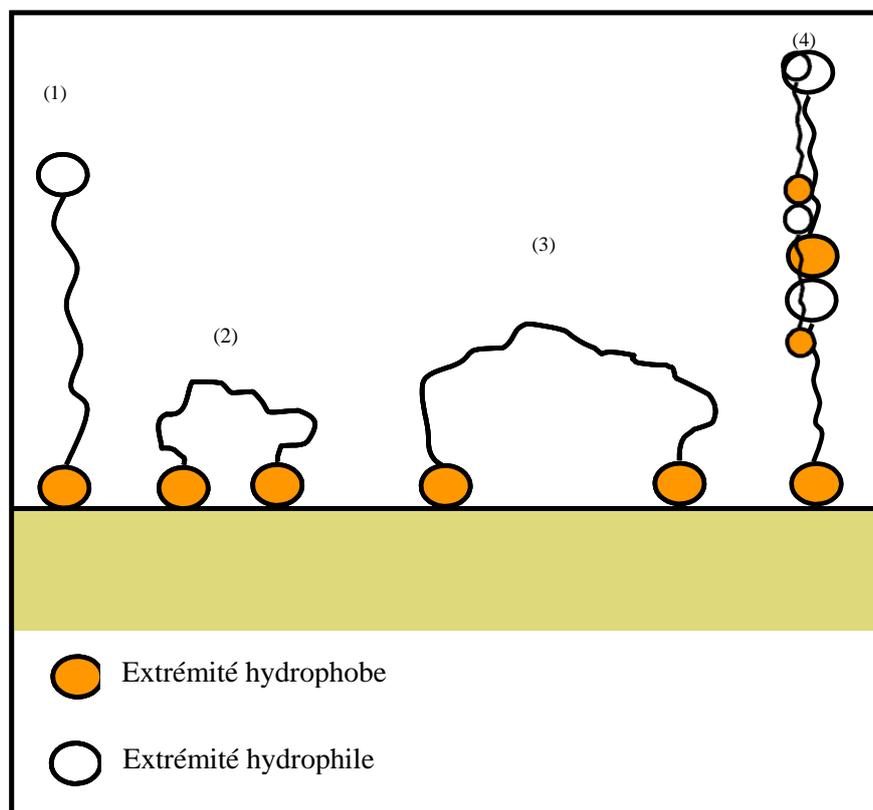


Figure III.2: Modes d'adsorption des inhibiteurs organiques sur une surface métallique [51] :

- (1) Adsorption simple ; (2) Chélation de surface ; (3) Pontage de surface ;
(4) Adsorption en multicouche.

Cette forme d'inhibition, appelée inhibition « d'interphase » traduit la formation d'un film tridimensionnel entre le substrat corrodé et les molécules d'inhibiteur. Les inhibiteurs d'interphase ne sont pas uniquement adsorbés aux interfaces (Métal / oxyde) et (oxyde / électrolyte), mais sont également incorporés dans les couches barrières (formation de complexes). Les molécules inhibitrices d'interphase forment des réseaux homogènes, denses, de bonne stabilité et elles se caractérisent par une faible porosité [52].

2.5.4. Classement selon le domaine d'application:

Les inhibiteurs de corrosion sont enfin souvent classés selon leur domaine d'application. En milieu aqueux, les inhibiteurs pour milieu acide sont employés, entre autres pour éviter une attaque électrochimique de l'acier lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière, on les ajoute aux fluides de forage. Les inhibiteurs pour milieu neutre servent surtout à protéger des circuits de refroidissement. En milieu organique, de grandes quantités d'inhibiteurs de corrosion sont utilisées dans les lubrifiants pour moteurs et dans l'essence puisque ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion. Enfin les inhibiteurs pour les phases gazeuses sont généralement employés pour une protection temporaire de différents objets pendant le transport et le stockage, il s'agit le plus souvent de composés organiques ayant une pression de vapeur élevée (certains amines volatiles).

26. Comportement des inhibiteurs en milieu acide :

Les inhibiteurs en milieux acides sont employés pour éviter l'attaque de l'acier lors du décapage acide. Dans l'industrie pétrolière, on les ajoute aux fluides de forage. L'inhibition en milieux acides est généralement produite par l'adsorption de molécules organiques, elle peut aussi être produite par précipitation des complexes formant des couches insolubles à la surface du métal. Dans ce cas, l'inhibiteur forme des complexes peu solubles avec les ions métalliques provenant de la dissolution. Ces complexes précipitent à la surface et forment des couches superficielles ralentissant ainsi la dissolution du métal. Du fait que l'adsorption à l'interface métal- solution constitue toujours l'étape primaire dans l'action des inhibiteurs organiques de corrosion dans les milieux acides, plusieurs molécules organiques contenant les hétéroatomes sont utilisées pour inhiber la corrosion de l'acier en ces milieux.

Les principaux inhibiteurs de la corrosion de l'acier dans ce milieu. HCl sont représentés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Les principaux inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu HCl.

Composés	Exemples	Références
Azotés	Hexaméthylènetétramine ou méthénamine Diazoles : imidazole et ses dérivés tels que le Triazoles et ses dérivés tels que le benzotriazole Dérivés du bipyrazole Oxadiazoles Dérivés de la quinoléine Dérivés de la quinone tels que la Quinoxaline-2,3-dione Dérivés de la pyridine Composés mixtes tels que les Bases de Schiff qui résultent de la condensation d'une amine avec un aldéhyde ou	[53] [54] [55] [56] [57] [58] [59] [60] [61] [62]
Soufrés	Thiourée et ses dérivés Thiadiazole et ses dérivés	[63] [64]
Oxygénés	Lactones Acides carboxyliques	[65] [66]

Les composés inhibiteurs utilisés dans l'industrie pétrolière doivent généralement être solubles à la fois dans la phase aqueuse et dans la phase organique. Cela explique en partie l'utilisation presque exclusive des dérivés aminés à longue chaîne comme inhibiteurs des milieux hydro-organiques caractéristiques de l'extraction, du traitement et du stockage dans l'industrie pétrolière. En plus de leurs propriétés inhibitrices intrinsèques, les inhibiteurs utilisés dans l'industrie pétrolière doivent avoir des caractéristiques précises de solubilité dans la phase aqueuse et dans la phase organique, ou au moins une certaine dispersibilité à long terme. De plus, les inhibiteurs utilisés ne doivent pas réagir chimiquement avec d'autres additifs des milieux eau-hydrocarbures [67].

3. Lutte contre la formation des dépôts par l'utilisation des inhibiteurs :

3.1. Définition des inhibiteurs de dépôts minéraux :

Les inhibiteurs des dépôts minéraux ou appelés encore antidépôts sont principalement des molécules ou petites macromolécules hydrosolubles, réparties en différentes classes selon leurs fonctions chimiques ou leurs structures. Ils agissent à des faibles concentrations en s'adsorbant sur la surface métallique ou sur les germes des sels insolubles dont ils provoquent des modifications morphologiques et cristallographiques [68].

Ils agissent principalement :

- Par effet séquestrant et complexant.
- En modifiant le cristal pendant la germination.
- En bloquant la croissance cristalline.
- Par effet dispersant.

3.2. Mécanisme d'action des antidépôts :

Les inhibiteurs sont des espèces chimiques dont les mécanismes d'action sont divisés en trois catégories, décrites ci-dessous :

- **Inhibition de la nucléation** : déstabilisation thermodynamique des nucleus par adsorption de molécules d'inhibiteurs sur leurs sites de croissance.
- **Dispersion des cristaux déjà formés** : maintien en suspension des agrégats formés par une stabilisation électrostatique ou stérique due à l'adsorption de macromolécules, type polyélectrolytes, sur leur surface (Figure III.3a).
- **Ralentissement/ de la croissance** des cristaux par adsorption des molécules d'inhibiteurs sur les sites de croissance des dépôts en cours de formation. Ainsi ceci a pu comporter une modification de la charge électrique qui, étant au commencement positif, devient négatif. Ceci mène alors à la réduction du taux de saturation du milieu qui devient plus bas.

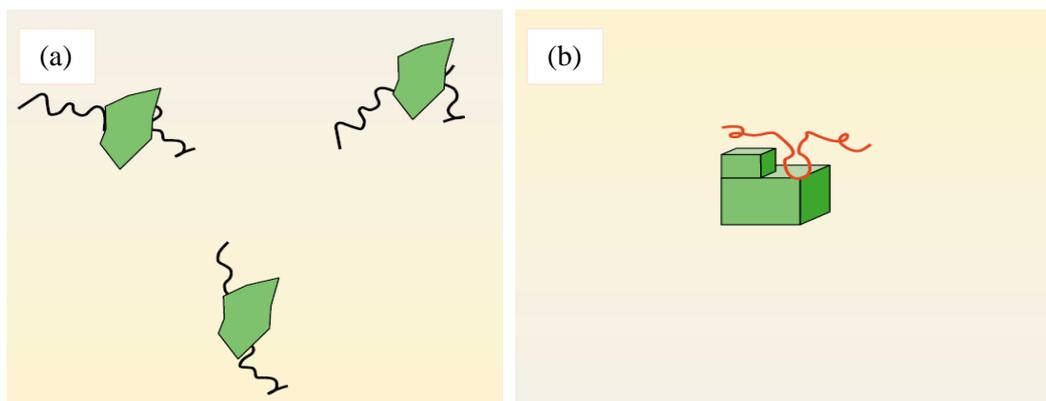


Figure III.3 : (a) Dispersion des nucléus formés et (b) Stabilisation des dépôts en croissance.

3.3. Principaux antidépôts dans l'industrie pétrolière :

La plupart de ceux utilisés dans l'industrie du pétrole sont des composés phosphatés, organique ou inorganique et les polymères carboxyliques :

3.3.1. Les polyphosphates :

L'inhibition par les polyphosphates est particulièrement efficace pour des pH de 8 à 10. ROQUES [69] a résumé plusieurs études effectuées sur le mode d'action de l'ion PO_4^{-3} . Il a été montré que cet ion tétraédrique s'adsorbe sur la surface des cristaux de calcite, se substituant localement à un ion CO_3^{-2} [70]. Ce type d'additif (PO_4^{-3}) fonctionne par une action complexante avec les ions Ca^{+2} présentés dans l'eau, et pour que l'entartrage ne soit pas conséquent, il faut en ajouter des quantités relativement importantes. Par ailleurs, ce type d'inhibiteur présente aussi l'inconvénient de ne pas être efficace à des températures élevées.

3.3.2. Les polyphosphonates :

Les polyphosphonates dans leurs variétés diverses sont aussi largement utilisés pour l'inhibition du tartre. Ils sont caractérisés par un ou plusieurs groupements acides phosphoriques ($-\text{PO}_3\text{H}_2$). Ce sont des composés qui contiennent des liaisons P-C-P ou P-C-N-C-P plus stables que les liaisons P-O-P des phosphates condensés. Plus les chaînes sont courtes, plus leur adsorption est grande et par conséquent meilleure est l'inhibition du tartre. Cependant, certains phosphonates présentent un inconvénient, car ils se décomposent en orthophosphates en présence des biocides oxydants à base de chlore. Les polyphosphonates sont généralement considérés comme des antidépôts de CaCO_3 et CaSO_4 . L'efficacité des phosphonates est attribuée à la formation d'un phosphonate de calcium avec les ions Ca^{+2} et précipitation sur les cathodes [71].

Les phosphonates les plus usuels sont :

- l'HEDP (acide hydroxy éthylidène diphosphonique).
- l'ATMP (acide amino triméthylène phosphonique).
- l'EDTMP (acide éthylène diamino tétraméthylène phosphonique).
- l'HDTMP (acide hexaméthylène diamino tétraméthylène phosphonique).
- Le DTMP (acide diéthylène triamino pentaméthylène phosphonique).

Leurs formules chimiques développées sont données dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Les phosphonates les plus utilisés.

Nom du composé	Abréviation	Structure
Acide hydroxy éthylidène diphosphonique	HEDP	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{PO}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{H}_2\text{PO}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array} $
Acide triméthylène phosphonique	ATMP	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{H}_2\text{PO}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{PO}_3 - \text{CH}_2 - \text{N} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{H}_2\text{PO}_3 \end{array} $
Acide éthylène diamino tétraméthylène phosphonique	EDTMP	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{PO}_3 - \text{CH}_2 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_2 - \text{H}_2\text{PO}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{H}_2\text{PO}_3 - \text{CH}_2 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_2 - \text{H}_2\text{PO}_3 \end{array} $
Acide hexaméthylène diamino tétraméthylène phosphonique	HMDTMP	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{PO}_3 - \text{CH}_2 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_2 - \text{H}_2\text{PO}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{H}_2\text{PO}_3 - \text{CH}_2 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_2 - \text{H}_2\text{PO}_3 \end{array} $

3.3.3. Les polymères carboxyliques :

Les acides polycarboxyliques (PCA) sont d'autres inhibiteurs d'entartrage [45] qui agissent

par effet seuil. Ce sont des polymères organiques linéaires ou cycliques caractérisés par la présence de très nombreux groupements carboxyliques. Ils s'obtiennent par ouverture de la double liaison et polymérisation en chaîne de l'acide acrylique. Les PCA utilisés pour leurs propriétés antitartre sont généralement ceux de faible masse moléculaire moyenne. Ces inhibiteurs d'entartrage semblent agir en s'adsorbant de façon sélective sur les sites de croissance des cristaux. Ce type d'inhibiteur possède la caractéristique de former un nombre suffisant de liaisons de coordination avec les cations à la surface des premiers cristaux du minéral [72]. L'adsorption altère le mécanisme de croissance de sorte que les cristaux se développent plus lentement et sont fortement déformés. Ces altérations entraînent un retard de la croissance du cristal, ce qui diminue la quantité de solide déposée sur les surfaces à protéger de l'entartrage. La déformation de la structure du cristal entraîne quant à elle une diminution de l'adhérence du solide ainsi formé. En effet, REDDY et al. [73] affirment que l'inhibition de la cinétique de croissance de la calcite en présence des PCA cycliques est provoquée par le blocage des sites de croissance cristalline par de nombreux groupes carboxyliques.

Parmi les acides polycarboxyliques les plus familiers :

Tableau III.3 : Les acides carboxyliques les plus familiers.

Les Polymères	Leurs Structures
Polyacrylates	$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_2 & \text{---} & \text{CH} & \text{---} & \text{CH}_2 & \text{---} & \text{C} \\ & & & & & & \\ & & \text{COO}^- & & & & \text{COO}^- \end{array}$
Polyméthacrylates	$\begin{array}{ccccccc} & & \text{CH}_3 & & & & \text{CH}_3 \\ & & & & & & \\ \text{---} & \text{CH}_2 & \text{---} & \text{C} & \text{---} & \text{CH}_2 & \text{---} & \text{C} & \text{---} \\ & & & & & & & \\ & & & \text{COO}^- & & & & \text{COO}^- \end{array}$
Polymaleates	$\begin{array}{ccccccc} \text{---} & \text{CH} & \text{---} & \text{CH} & \text{---} & \text{CH} & \text{---} \\ & & & & & & \\ & \text{COO}^- & & \text{COO}^- & & \text{COO}^- & \end{array}$

3.4. L'effet de seuil :

Des doses infinitésimales de quelques (g/m^3), ont la propriété de retarder la précipitation des sels insolubles CaSO_4 , CaCO_3 , et $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Dans la précipitation, on distingue trois périodes distinctes comme le montre la Figure III.4.

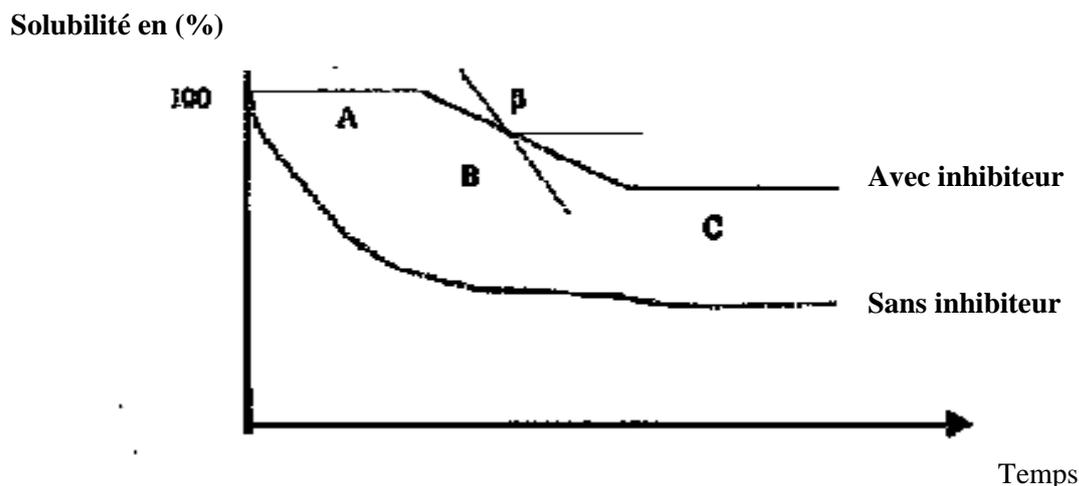


Figure III.4 : la solubilité des sels en fonction du temps avec et sans présence de l'inhibiteur de dépôts.

- **Période (A) :** C'est la période de latence dite de germination; les inhibiteurs les plus efficaces allongent cette période de latence et retardent la précipitation au-delà du temps de séjour dans les installations industrielles. Ces effets de seuil sont spectaculaires avec les acides phosphoriques et carboxyliques sur le sulfate de calcium.

- **Période (B):** C'est la période de croissance des cristaux, les inhibiteurs influents également sur cette période en diminuant la vitesse de croissance.

- **Période (C) :** C'est l'équilibre de précipitation sous l'influence d'un inhibiteur; le niveau d'équilibre sera notamment supérieur au niveau d'équilibre atteint sans inhibiteur et correspondant au produit de solubilité.

4. Conclusion :

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte contre la corrosion des métaux et des alliages relativement récents. L'originalité de cette méthode provient du fait que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. Les molécules inhibitrices peuvent agir suivant différents mécanismes, leur conférant ainsi des performances d'inhibition dépendantes du matériau et du milieu d'étude. C'est pourquoi les travaux rapportés dans ce mémoire portent sur l'utilisation du mélange de ces deux types de composés.

Dans l'industrie pétrolière, les problèmes posés par la corrosion deviennent de plus en plus préoccupants. Ces problèmes englobent les coûts élevés des pannes et les perturbations dans la production ainsi que les risques des vies humaines. Donc, un suivi de l'évolution et de la détection de la corrosion est indispensable. Ce suivi ne peut être fait que par une combinaison de techniques expérimentales de type qualitative et quantitative selon les besoins de l'utilisateur.

1. Introduction :

L'évaluation de l'efficacité des inhibiteurs de corrosion et la caractérisation du comportement électrochimique des matériaux ont été réalisées par des méthodes électrochimiques stationnaires (suivi du potentiel en fonction de temps, courbes de polarisation), et non stationnaires (spectroscopie d'impédance électrochimique).

Pour l'étude des effets antagonistes ou synergétiques entre un inhibiteur de corrosion et celles d'antidépôts nous avons choisi les mesures de conductivité pour suivre l'intensité des dépôts, donc l'efficacité de l'inhibiteur de dépôts, en absence et en présence de l'inhibiteur de corrosion.

2. Méthodes d'analyses électrochimiques pour l'étude de la corrosion :

2.1. Les techniques stationnaires :

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système situé quasiment dans un état d'équilibre thermodynamique. Elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution. Ces méthodes sont largement utilisées en laboratoire dans le cadre de l'étude de la corrosion.

2.1.1. Evolution du potentiel libre en fonction du temps :

Egalement désigné par potentiel en circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel repos ou encore libre. C'est la tension d'un métal ou d'un alliage métallique mesurée par rapport à une électrode de référence lorsque aucun courant ne s'écoule de ou vers cet échantillon. L'unité de mesure est le volt par rapport à la tension fixe de l'électrode de référence [74]. C'est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié [75].

Le suivi du potentiel libre en fonction du temps est une information parfois utile pour appréhender le comportement d'un matériau au contact d'un milieu corrosif humide. Il donne des informations sur les transformations préliminaires, sur la nature des processus en cours à l'interface métal/électrolyte: corrosion, passivation [76].

Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamiques ou d'impédance électrochimique [77]. La valeur du potentiel libre est le potentiel de corrosion, mais elle ne renseigne cependant pas sur les cinétiques électrochimiques et ne permet pas d'accéder à la vitesse de corrosion ce qui nécessite une mesure de l'intensité de corrosion.

2.1.2. Tracés des courbes de polarisation :

La méthode consiste à imposer à l'échantillon une tension donnée par rapport à l'électrode de référence, et à mesurer la densité de courant résultante traversant l'électrode de travail. Les courbes voltampérométriques ou tracés potentiodynamiques, ou courbes de polarisation permettent de caractériser le comportement électrochimique de l'échantillon dans le milieu d'essai, d'appréhender l'éventuelle formation du film inhibiteur... En effet, la présence du film formé peut se caractériser sur ces courbes par l'invariance du courant sur un large domaine de surtension appliquée. L'allure des courbes de polarisation obtenues dépend des processus physicochimiques responsables des phénomènes de corrosion. L'exploitation de la courbe tient compte de sa forme et de l'échelle choisie pour le tracé: linéaire $i=f(E)$ ou logarithmiques $\log i=f(E)$.

Étant donné que la vitesse de la réaction globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation peut être exploité pour mesurer, avec certaines précautions, la vitesse de corrosion V_{corr} du métal (en mm/an) [78].

Ces méthodes présentent un double avantage, d'une part, elles permettent de déterminer la Résistance de polarisation, et d' autre part, de déterminer le mécanisme de corrosion [79].

Pour tout couple redox, l'équation de Butler-Vollmer (IV.1), pour le cas où les échanges à l'interface sont contrôlés par l'étape de transfert de charge, donne une relation entre le potentiel inter-facial et les densités de courant. Par exemple, si l'on considère une réaction électrochimique inter-faciale de la forme :



L'équation de Butler-Vollmer (IV.1) permet de relier le courant interfacial en fonction du Potentiel électrochimique. Elle s'écrit comme suit :

$$I = I_a + I_c = n F K_a C_{\text{red},s} e^{\left(\frac{\emptyset n F}{RT} E\right)} - n F K_c C_{\text{ox},s} e^{\left(\frac{-1-\emptyset n F}{RT} E\right)} \quad (\text{IV.2}).$$

I : courant globale de la réaction.

I_c : courant cathodique de la réaction.

I_a : courant anodique de la réaction.

N : le nombre d' électrons d' échange.

T : température.

E : le potentiel.

\emptyset : Facteur de symétrie.

R : constant des gaz parfait.

K_a, K_c : constants dépendant des vitesses interfaciales élémentaires.

$C_{red,s}$: concentration de l'espèce Bred au niveau de la surface de l'électrode.

$C_{ox,s}$: concentration de l'espèce Box au niveau de la surface de l'électrode.

A l'équilibre, le courant global est nul et $I = -I = I$; où I est appelé courant d'échange. On peut alors introduire la surtension de polarisation (η) et β_a et β_c coefficients anodique et cathodique respectivement :

$$\beta_a = \frac{RT}{\phi n F} \quad ; \quad \beta_c = \frac{RT}{(1-\phi)nF} \quad ; \quad \eta = E - E_{rev}$$

Alors, l'équation de Butler-Volmer (IV.1) peut s'exprimer en fonction de ces paramètres dans le cas où les concentrations des espèces sont les mêmes dans la solution et à la surface de l'électrode.

$$I = I_0 \exp \frac{\eta}{\beta_a} - I_0 \exp \frac{-\eta}{\beta_c} \quad (IV.3).$$

Cette équation (IV.3) est très importante et très utilisée. Elle donne la relation entre le courant et le potentiel appliqué (E ou η).

2.1.3. Evolution de la résistance de polarisation (R_p) :

Cette méthode consiste à écarter légèrement le métal de son potentiel de corrosion. Une polarisation de quelques millivolts autour du potentiel de corrosion (figure IV.1) suffit pour déterminer la résistance de polarisation d'une électrode. Cette méthode permet de calculer le courant de corrosion à partir de la seule quantité mesurée R_p à condition de ne pas s'écarter de plus de 20 mV du côté anodique ou du côté cathodique de E_{corr} .

La vitesse de balayage du potentiel à laquelle est effectuée la perturbation aura aussi une grande influence. C'est pourquoi, il faut qu'elle soit la plus faible possible pour permettre aux réactions d'atteindre instantanément un état d'équilibre [80].

Il est alors possible d'exprimer le courant de corrosion par l'équation (IV.4)

$$I = I_{corr} \left| \exp 2,3 \frac{(E - E_{corr})}{\beta_a} - \exp - 2,3 \frac{(E - E_{corr})}{\beta_c} \right| \quad (IV.4).$$

La résistance de polarisation R_p s'exprime par :

$$R_p = \frac{\Delta I}{\Delta E} \quad (IV.5).$$

La relation de Stern et Geary permet alors de lier R à la vitesse de corrosion

$$i_{\text{corr}} = \frac{\beta a \beta c}{-2.3(\beta a + \beta c)} \left| \frac{\Delta I}{\Delta E} \right|_{E_{\text{cor}}}$$

D' où $R_p = \left| \frac{\Delta E}{\Delta I} \right| = \frac{\beta a \beta c}{2.3 i_{\text{corr}} (\beta a + \beta c)}$ en $(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ (IV.6).

$\left| \frac{\Delta I}{\Delta E} \right|$: Pente de la courbe $I = f(E)$ au potentiel de corrosion, lorsque η est petit et lorsque le balayage est infiniment lent.

La mesure de la résistance de polarisation R_p est une technique peu perturbatrice de l'interface métal/ milieu. Elle permet donc un suivi de l'évolution de la vitesse de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'échantillon.

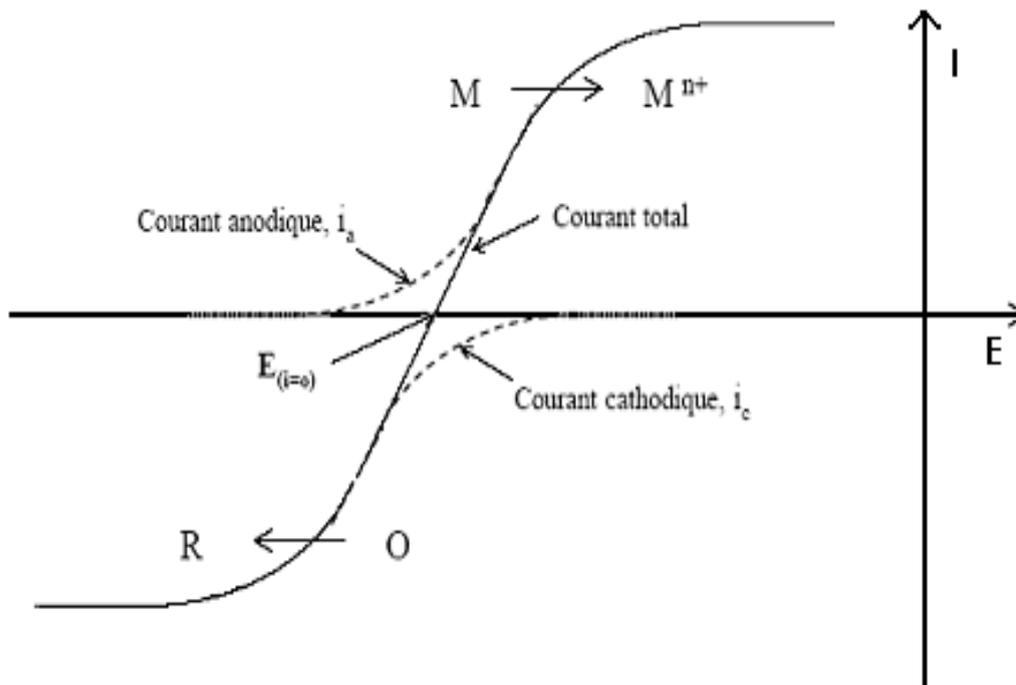


Figure IV.1 : Courbe de polarisation $I = f(E)$ [81].

2.2. Techniques non stationnaires :

Pour contourner les limitations des techniques stationnaires, il a été mis au point un certain nombre de techniques transitoires, basées sur l'utilisation des fonctions de transfert dont la SIE fait partie.

2.2.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique :

La mesure de l'impédance électrochimique consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est, le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude.

La force de cette technique, est de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Seuls les processus rapides sont caractérisés à hautes fréquences ; lorsque la fréquence appliquée diminue, apparaîtra la contribution des étapes plus lentes, comme les phénomènes de transport ou de diffusion en solution.

2.2.1.1. Principe de la méthode :

Cette méthode consiste à surimposer un signal sinusoïdal de fréquence variable et de faible amplitude à la valeur de la tension appliquée ou naturelle à l'électrode de travail, puis analyser la réponse en courant du système en fonction du temps et des caractéristiques du signal appliqué (fréquence, amplitude,...); (Figure IV.2). Les différents types de réponses en fonction de la fréquence permettent de séparer les processus élémentaires [82].

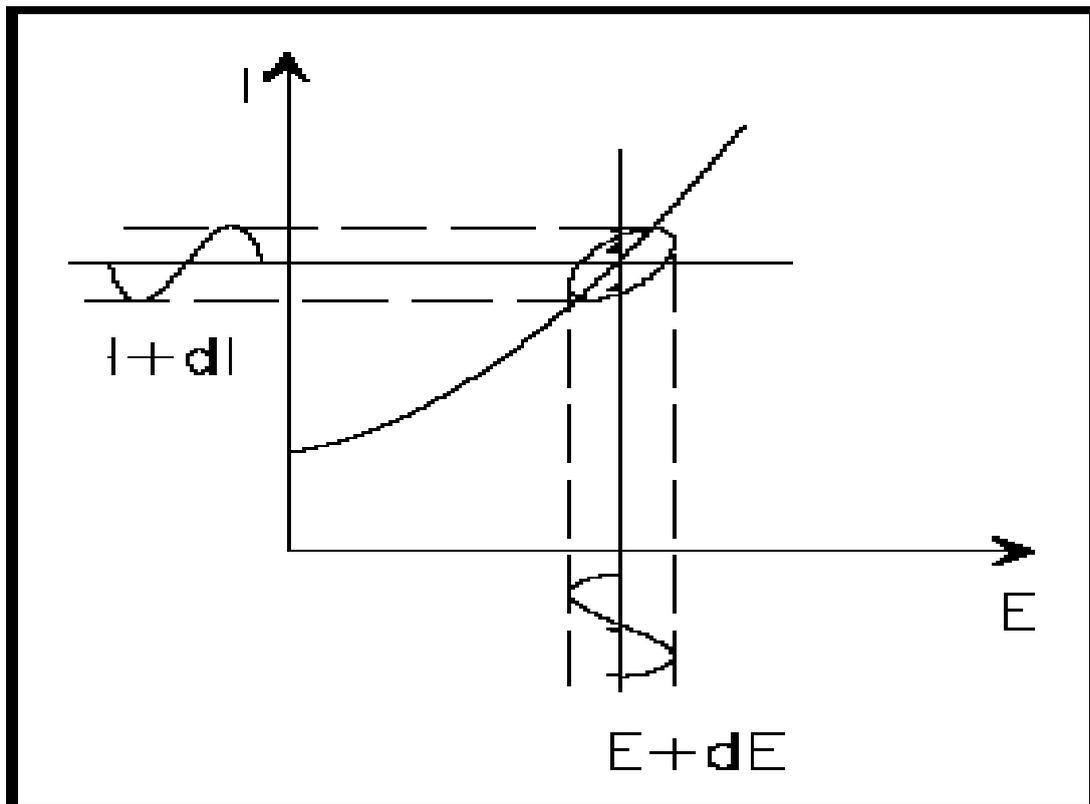


Figure IV.2 : Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

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

($\omega = 2\pi f$ (en rad.s^{-1})) ; où E_0 est l'amplitude maximale de la perturbation; le potentiel imposé à l'électrode est égal à :

$$\mathbf{E}(t) = E_0 + \Delta E \text{ avec } \Delta E = |\Delta E| \exp(j\omega t) \quad (\text{IV.7}).$$

Il en résulte alors un courant sinusoïdal ΔI de même pulsation ω , superposé au courant stationnaire I_0 , tel que :

$$\mathbf{I}(t) = I_0 + \Delta I \text{ avec } \Delta I = |\Delta I| \exp(j(\omega t - \Phi)) \quad (\text{IV.8}).$$

Φ : correspondant au déphasage du courant alternatif par rapport au potentiel.

L'impédance du système est le rapport entre la tension sinusoïdale imposée et le courant résultant. Elle peut être définie par un nombre complexe :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E}{\Delta I} \exp(j\Phi) \quad (\text{IV.9}).$$

$Z(\omega)$ peut ainsi être représenté en coordonnées polaires par son module $|Z|$ et sa phase φ ou en coordonnées cartésiennes par sa partie réelle et sa partie imaginaire ($\text{Re } Z, \text{Im } Z$) :

$$Z(\omega) = |z| \exp(j\Phi) = \text{Re}.Z + j \text{Im } Z \quad (\text{IV.10}).$$

Nous pouvons aussi démontrer que :

$$|Z|^2 = (\text{Re } Z)^2 + (\text{Im } Z)^2 \quad \text{et} \quad \tan \Phi = \text{Im } Z / \text{Re } Z$$

La représentation graphique d'une impédance dans le plan complexe pour différentes fréquences est appelée diagramme de Nyquist (figure IV.3). L'abscisse correspond à la partie réelle de l'impédance et l'ordonnée à la partie complexe.

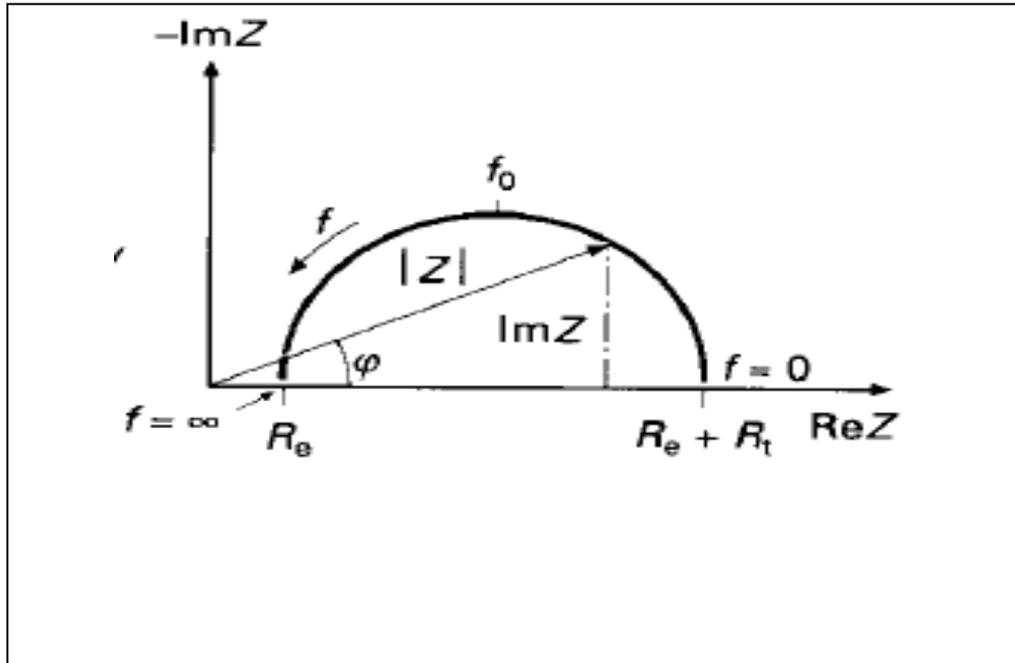


Figure IV.3 : tracé dans le plan complexe (plan de Nyquist)

L'exploitation du diagramme (figure IV.3) obtenu à partir de l'expression de l'impédance électrochimique donne accès à plusieurs paramètres représentatifs du système :

- La résistance de l'électrolyte (R_e) est la limite à hautes fréquences.
- La résistance de transfert de charges (R_t) est obtenue par l'intersection du cercle haute-fréquence avec l'axe des réels ($\text{Re}(Z)$).

La capacité de double couche (C_d) peut être calculée par l'expression ci dessous, dans laquelle f_0 est la fréquence au sommet du cercle:

$$2\pi f_0 R_t C_d = 1 \quad (\text{IV.11})$$

2.2.1.2. La Spectroscopie d'impédance électrochimique appliquée aux études sur les inhibiteurs de corrosion :

Dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion, la spectroscopie d'impédance permet, en particulier, de déterminer le mode d'action du produit [83]. Il peut s'agir d'une simple adsorption sur le substrat, ou de la formation d'un film tridimensionnel à l'interface.

➤ **Adsorption simple :**

Dans le cas d'une adsorption de l'inhibiteur, le spectre d'impédance est représenté, dans le plan de Nyquist, par une boucle capacitive plus ou moins aplatie, pouvant présenter un déphasage par rapport à l'axe des réels.

➤ **Formation d'un film tridimensionnel :**

Dans le cas de la formation d'un film tridimensionnel, le diagramme d'impédance est plus complexe. Pour un film suffisamment épais (quelque μm), le spectre d'impédance dans le plan de Nyquist est formé de deux boucles capacitives plus ou moins découplées en fréquences.

La technique de l'impédance électrochimique permet une analyse plus complète du mécanisme d'action de l'inhibiteur, comparativement aux méthodes stationnaires, puisqu'elle permet de séparer les différents mécanismes intervenant lors du processus d'inhibition.

3. Méthode Conductimétrique :

La conductimétrie est l'étude quantitative de la conductivité des électrolytes, c'est-à-dire des solutions conductrices du courant électrique.

Un électrolyte est un milieu conducteur caractérisé par la présence de plusieurs types de porteurs de charges : les anions et les cations. Les cations (ions positifs) de la solution se dirigent vers l'électrode négative (anode) tandis que les anions (ions négatifs) se dirigent vers l'électrode positive (cathode). Ce déplacement des ions assure un transport du courant électrique.

3.1. Cellule de mesure :

La cellule de mesure est constituée par deux plaques de platine platiné (c'est-à-dire recouvert de platine finement divisé) parallèles. Ces plaques de surface « s » et distantes de « l » délimitent un volume « V » de solution à étudier. L'application de la loi d'Ohm aux électrolytes montre que la conductance « G » de cette portion de solution ainsi délimitée est proportionnelle à sa conductivité :

$$G = \frac{\sigma}{K_{cellule}} = 1/R \quad (\text{IV.12}).$$

$K_{cellule}$ est appelée constante de cellule. Elle ne dépend que de l'écartement « l » des deux plaques, et de la surface « s » en regard de ces plaques.

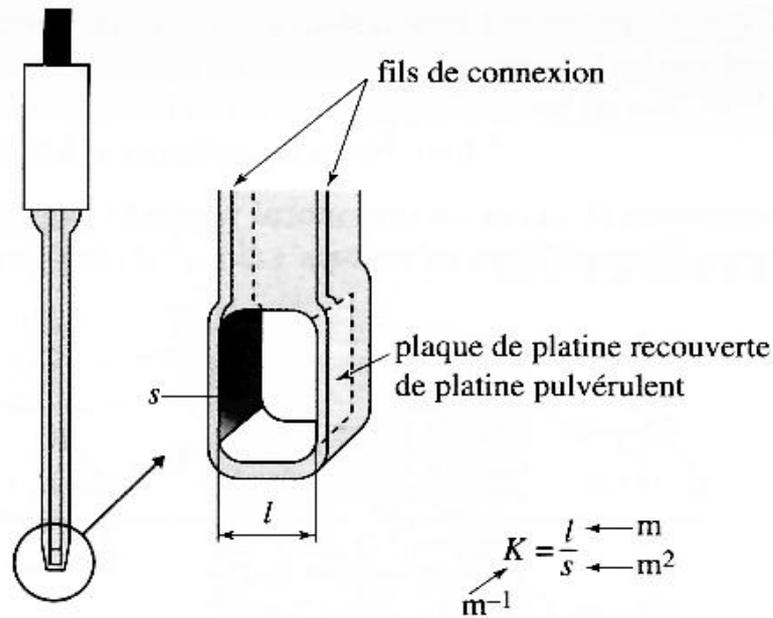


Figure IV.4: Schéma de la cellule de mesure de la conductivité.

3.2. Principe de la méthode Conductimétrique :

Typiquement, un conductimètre applique un courant alternatif I à une fréquence [92] optimale à deux électrodes actives, puis il mesure le potentiel V qui en résulte. Le courant et le potentiel vont tous deux être utilisés pour déterminer la conductance (I/V). En se servant de la conductance obtenue et de la constante de cellule, le conductimètre va afficher la conductivité.

Les conductimètres actuels mesurent un courant de dérivation du pont :

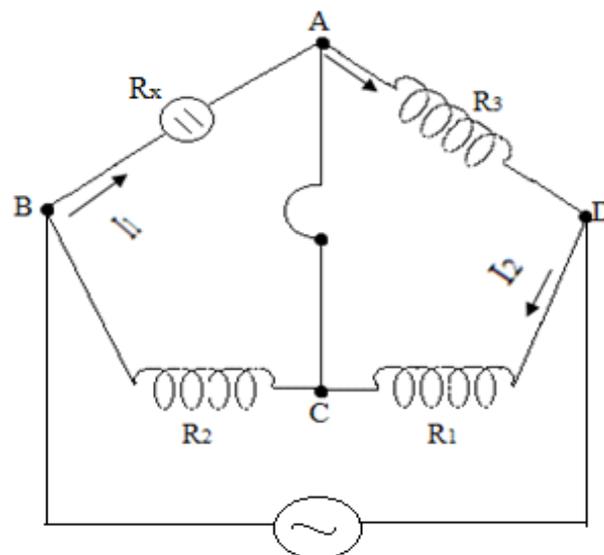


Figure IV.5 : schéma montre le principe de fonctionnement d'un conductimètre

L'équilibre est obtenu en déplaçant le point C (potentiomètre) jusqu'à ce qu'un courant nul traverse la ligne AC du galvanomètre. A cet équilibre, les lois d'Ohm ci-dessous sont valables :

$$V_A = V_C$$

$$D'où : V_A - V_B = V_C - V_B$$

$$R_X \cdot I_1 = R_2 \cdot I_2 \quad \text{et:} \quad V_A - V_D = V_C - V_D$$

$$R_3 \cdot I_1 = R_1 \cdot I_2$$

$$R_X / R_3 = R_2 / R_1 \quad \implies \quad R_X = R_3 \cdot (R_2 / R_1)$$

$$R_X = R_3 \cdot (BC / CD) \quad ; \quad \text{Résistance de la solution à mesurer}$$

$$\text{Puis on a:} \quad K = 1 / R_X$$

$$\text{Et} \quad X = K \cdot G$$

X : Conductivité spécifique en $\mu\text{s}/\text{cm}^2$.

K : Conductance de la solution à mesurer.

4. Conclusion :

Plusieurs techniques électrochimiques sont utilisées pour l'étude de comportement des inhibiteurs de corrosion alors que les mesures Conductométriques sont très adaptées à l'évaluation des inhibiteurs de dépôts à cause de l'évolution de la composition ionique de la solution lors du processus de précipitation des sels insolubles.

Les méthodes électrochimiques stationnaires et transitoires nous permettent de déterminer la vitesse de corrosion, la résistance de polarisation (R_p) ainsi que la résistance de transfert de charge ce qui permet de faire une évaluation complète sur l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion seul.

La méthode conductimétrique nous permet d'étudier l'effet antagoniste ou synergétique (influence de la présence des inhibiteurs de corrosion sur l'efficacité des l'inhibiteur de dépôt). La mesure de l'efficacité de l'inhibiteur de dépôt par mesure conductimétrique en absence d'inhibiteur de corrosion et en sa présence permet de mieux cerner les phénomènes de compatibilité ou d'incompatibilité entre l'inhibiteur de corrosion (amine grasse) utilisé en présence d'autres fonctions chimiques inhibitrices de dépôts (fonction phosphonate et fonction polymérique).

1. Les Mesures électrochimiques:

1.1. Les inhibiteurs testés :

Dans notre étude nous avons utilisé :

- Un inhibiteur de corrosion commercial filmant à base d'amines fabriqué par une société spécialisée dans le domaine et utilisé dans quelques champs pétroliers Algériens avec succès.
- Des inhibiteurs de dépôts minéraux à base de phosphonates très efficace dans un des champs pétroliers Algérien les plus importants et d'un polymère carboxylique pour évaluer l'effet antagoniste entre l'inhibiteur de corrosion et celles d'antidépôts. Les champs pétroliers Algériens n'utilise à ce jour pas de polymères en dépit de leur bonne efficacité prouvée dans beaucoup de champs pétroliers dans le monde.

La composition chimique et les propriétés physiques de ces inhibiteurs sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau V.1 : Les propriétés physicochimiques des inhibiteurs utilisés

Fonction inhibitrice testée	Composition chimique	Propriétés physiques
Inhibiteur de corrosion	<ul style="list-style-type: none"> • N-(2-aminoéthyl) 1, 2, ethanediamine • 2-Butoxyethanol 	<ul style="list-style-type: none"> • Liquide de couleur marron claire • Soluble dans l'eau • Densité : 1,1 à 20°C • Viscosité 30.5 cPo à 20°C
Inhibiteur de dépôt à base phosphonate	<ul style="list-style-type: none"> • Phosphonates 	<ul style="list-style-type: none"> • Liquide incolore • Soluble dans l'eau • Viscosité 10 cPo
Inhibiteur de dépôts à base polymère	<ul style="list-style-type: none"> • Phosphonate de sodium • Acide maléique 	<ul style="list-style-type: none"> • Liquide jaune • Soluble dans l'eau • Viscosité < 30cPo à 25°C

1.2. Matériaux utilisés :

Le matériau utilisé comme électrode de travail est l'acier P110, qui est largement utilisé dans l'industrie pétrolière (casing, tubing, les installations de surface...) à cause de son faible coût.

La composition chimique de l'acier P110 est donnée dans le tableau (V.2) suivant :

Tableau V. 2 : composition chimique de l'acier P110 en %massique

L'élément	C	Si	Mn	Ni	Cr	P	S	Mo	Cu	Fe
Teneur %	0.29	0.25	0.28	0.02	0.06	0.005	0.008	0.01	0.03	balance

Les électrodes de travail fabriquées sont caractérisées par une surface effective de 1cm^2 , premièrement soudé à un fil conducteur puis recouverts par une résine époxy (Figure V.1). et soumis avant chaque utilisation à un polissage mécanique sous refroidissement par circulation d'eau courante, à l'aide d'une polisseuse, en utilisant du papier abrasif au carbure de silicium de granulométrie décroissante de l'ordre suivant : 600, 800, et on termine par le 1200. Ces échantillons sont ensuite rincés à l'eau distillée, dégraissés par l'acétone et séchés à l'air ambiant avant utilisation.

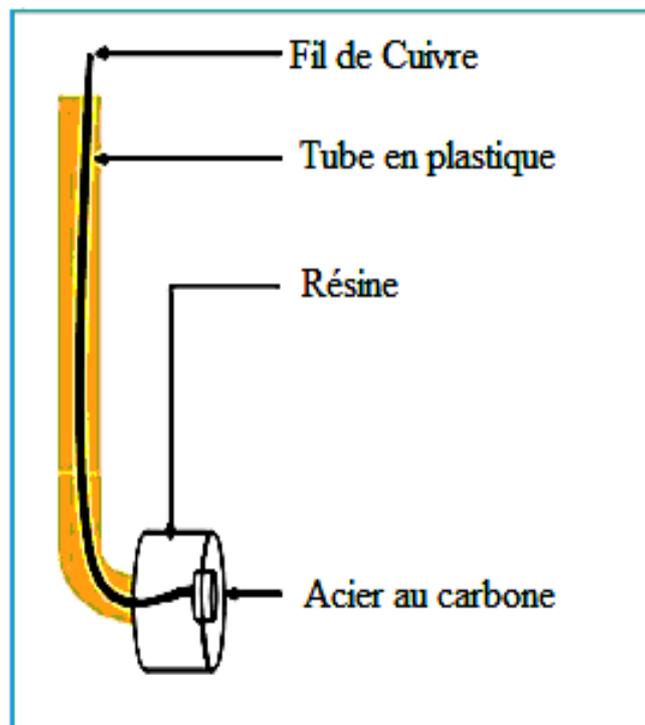


Figure V.1 : Schéma représentatif d'une électrode de travail [84].

1.3. Milieu électrolytique :

- **La solution corrosive** : La solution corrosive est une solution d'acide chlorhydrique 0,1 molaire, obtenue par dilution, avec de l'eau distillée, de l'acide commercial concentré à 37%. Ce milieu a été choisi pour sa forte agressivité vis-à-vis de l'acier au carbone et constitue ainsi un bon milieu pour simuler une corrosion accrue à inhiber.
- **Milieus d'étude** : Les milieux ont été choisis afin d'étudier le comportement de l'inhibiteur de corrosion sans et en présence de différents inhibiteurs de dépôts minéraux. Ainsi plusieurs systèmes ont été mis en œuvre et étudiés afin d'approcher les phénomènes antagonistes ou synergétiques entre les fonctions inhibitrices testées :
 - ✓ **Système 1** : Constitué de 250ml la solution d'HCl 0,1 N seul (Echantillon à Blanc ou référence).
 - ✓ **Système 2** : Système 1 + Inhibiteur de corrosion filmant à base d'amines à différentes concentrations. Son efficacité a été évaluée pour une gamme de concentration allant de 10 ppm jusqu'à 100ppm.
 - ✓ **Système 3** : Système 1 + 20 ppm inhibiteur de corrosion + Inhibiteur de dépôts minéraux à base de polymère à différentes concentrations allant de 10 ppm jusqu'à 200 ppm.
 - ✓ **Système 4** : Système 1 + 20ppm de l'inhibiteur de corrosion + Inhibiteur de dépôts à base de phosphonates à différentes concentration allant de 10 ppm à 200 ppm.

1.4. Dispositifs et protocoles expérimentaux :

Les expériences sont réalisées dans une cellule électrochimique classique en verre pyrex d'une contenance de 500ml, équipée d'un montage conventionnel à trois électrodes (Figure V.2).

- Electrode de travail en acier P110, sa forme et sa méthode de préparation est décrite précédemment ;
- Electrode auxiliaire en acier inoxydable court-circuitées et placées autour de l'électrode de travail d'une façon symétrique pour une répartition meilleure du courant;
- Electrode Ag/AgCl(Hg/Hg₂Cl₂/KCl) comme électrode de référence, munie d'un capillaire de Luggin dont l'extrémité est placé à proximité de l'électrode de travail, afin de minimiser la chute ohmique et rempli d'électrolyte KCl 0.1M.



Figure V.2 : Photographie représentatif de la cellule électrochimique

Les mesures électrochimique sont réalisées par un montage équipé d'une cellule électrochimique reliée à un potentiostat/galvaostat (AUTOLAB) avec analyseur de fréquence intégré, type FRA (Frequency Response Analyser). Commandé par le logiciel (Nova autolab). Le potentiostat permet d'imposer à l'électrode de travail le potentiel ou le courant selon le type de contrôle choisi (potentiostatique ou galvanostatique) et l'analyseur de fréquence permet de calculer l'impédance électrochimique. Et est pilotée d'un ordinateur (Figure V. 3).

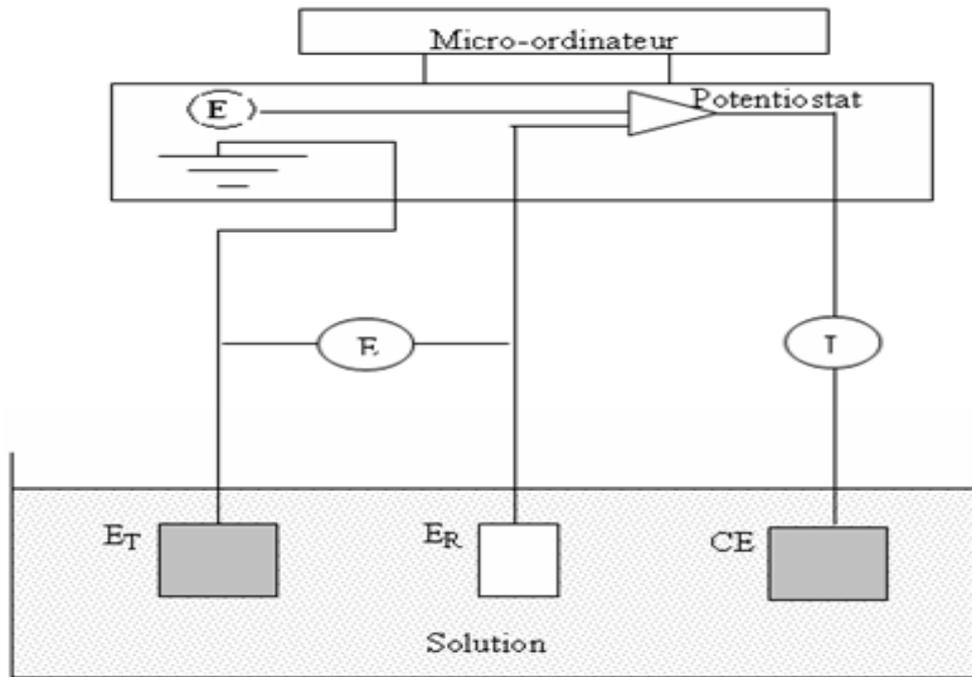


Figure V.3 : Montage électrochimiques



Figure V.4 : Photographie du dispositif de mesures électrochimiques

1.5. Protocole des mesures électrochimiques :

1.5.1. La mesure du potentiel à l'abandon :

Le suivi du potentiel libre en fonction du temps permet d'une part d'avoir une idée sur le comportement d'un matériau en contact avec le milieu corrosif, et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention d'un régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentiodynamiques et pour les mesures d'impédance. La répartition des charges électriques sur la surface d'un métal plongé dans un électrolyte crée une différence de potentiel DDP entre la surface du métal et la solution. Le potentiel de corrosion du métal est mesuré par rapport à une électrode de référence.

C'est une grandeur cinétique qui dépend de l'élément métallique et des paramètres du milieu corrosif. On peut accéder à sa valeur en suivant l'évolution du potentiel de l'électrode en fonction du temps $E = f(t)$.

1.5.2. Résistance de polarisation linéaire :

Les courbes tension-potentiel ou courbes de polarisation de l'interface métal/solution $E=f(I)$ sont obtenues en mode potentiodynamiques avec un potentiel appliqué à l'échantillon qui varie de façon continue de $[-20 \text{ mV} \div +20\text{mV}]$ par rapport au potentiel de corrosion (potentiel d'abandon) à une vitesse de balayage de 0.020 mV.S^{-1} . Cette vitesse a été choisie pour maintenir un balayage relativement faible de façon à avoir le régime quasi stationnaire[85].

La représentation graphique dans le domaine de potentiel utilisé représente une droite, dont la pente donne la résistance de polarisation (R_p). Cette technique a l'avantage d'être rapide et non destructive. Méthode souvent utilisée pour des études comparatives entre plusieurs inhibiteurs de corrosion ou d'évaluer la vitesse de corrosion en supposant des coefficients de transfert cathodiques et anodiques (hypothèse de Pourbaix).

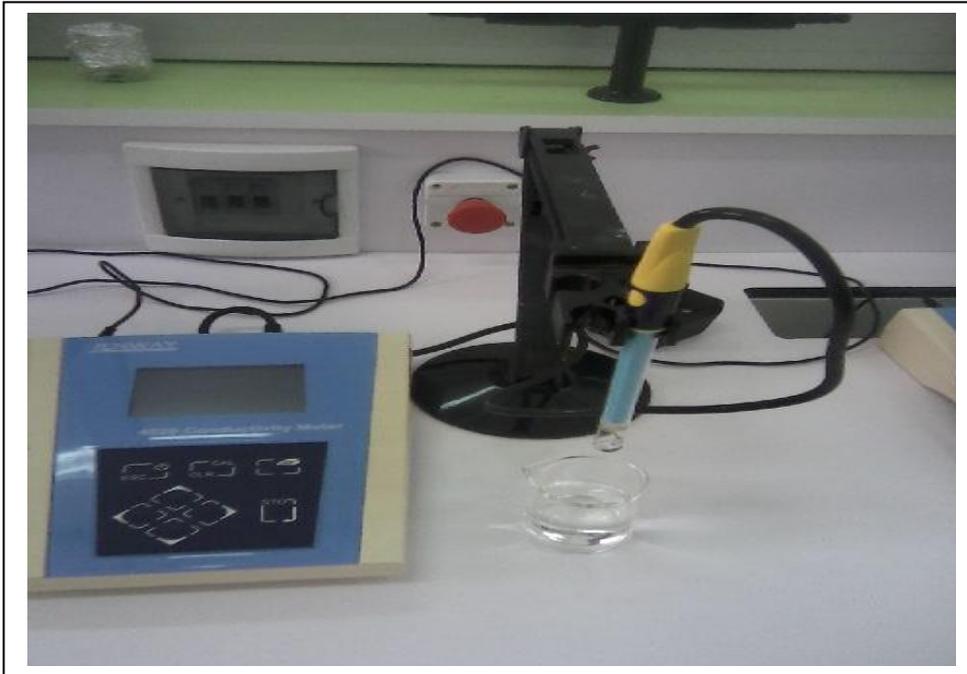
1.5.3. Impédance électrochimique :

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est employée pour étudier l'effet du film d'inhibiteur et son comportement en présence d'autres produits chimiques de traitement. Cette technique est basée sur la perturbation du système électrochimique au tour de son point de fonctionnement ($E_{\text{corr}}, I_{\text{corr}}$). L'amplitude de la perturbation sinusoïdale appliquée au potentiel d'abandon, a été choisie de façon à satisfaire les conditions de linéarité (10 mV). Les fréquences balayées lors de ces mesures vont de 1 kHz et 10 mHz [86].

2. Mesures Conductimétriques:

2.1. Dispositif de mesure :

Les mesures de conductivité électrique se fait à l'aide d'un conductimètre de type JENWAY à une seule électrode en platine (figure V.4) :



FigureV. 4 : photographie d'un conductimètre

2.2. Calibration du conductimètre : La calibration se fait par une solution de KCl à 0.01M.

Nous avons $K = x / L$

x : Conductivité spécifique de KCl, connue dans la littérature.

L : Conductance de la solution de KCl, on la mesure (trois mesures minimum) et on prend la moyenne de R ou de L ($L = 1/R$) ce qui permet d'évaluer la constante de la cellule de conductivité K

Tableau V. 3 : Conductivité spécifique des solutions aqueuses de KCl.

[C] (eqg/l)	0°C	18°C	25°C
1	6,543	9,820	11,173
0,1	0,715	1,1192	1,288
0,01	0,07751	0,12227	0,14114

2.3. Préparation des solutions :

La création de dépôt de sulfate de calcium a été obtenue au laboratoire en mélangeant un volume d'une solution de sulfate de sodium avec un même volume de chlorure de calcium. Les molarités et les volumes sont choisis de telle sorte qu'on est dans les conditions de sursaturation pour obtenir le dépôt de sulfate de calcium.

Pour les besoins de nos essais, 100 ml de solutions Na_2SO_4 1M et CaCl_2 1M ont été préparés.

Les solutions préparées sont de nature ioniques, la conductivité est donc un paramètre physique valable pour suivre l'évolution de la précipitation. Lors de la phase de germination, la conductivité du mélange chute très lentement et se manifeste ainsi par un palier de conductivité en fonction de temps. Le début de la précipitation s'observe lors de la diminution importante de la conductivité à cause de la combinaison des ions de Ca^{++} et SO_4^{--} pour produire le sulfate de calcium CaSO_4 . La fin de la précipitation indiquant un équilibre thermodynamique de solubilité se traduit à la fin des mesures par une constante dans la conductivité spécifique de la solution.

2.4. Milieux d'études :

Pour l'étude de l'effet synergique entre l'inhibiteur de corrosion et celles de dépôts minéraux par la mesure de conductivité, nous avons reproduit différents systèmes comme suit :

- **Système 1** : 200ml d'eau distillée dans un bécher + 0.5ml de la solution Na_2SO_4 1M + 0.5ml de la solution CaCl_2 1M [87].
- **Système 2** : 200ml d'eau distillée + 0.5 de la solution de CaCl_2 + 0.5ml de la solution Na_2SO_4 1M + 4 ppm de solution de phosphonate (ajouté avec la solution de Na_2SO_4 pour éviter la complexation des ions Ca^{+2} avec les ions de Calcium).
- **Système 3** : système 1 + 2 ppm de polycarboxylique (ajouté avec la solution de Na_2SO_4).
- **Système 4** : Système 2 + 20 ppm de l'inhibiteur de corrosion.
- **Système 5** : Système 3 + 20 ppm de l'inhibiteur de corrosion.

2.5. Protocole de mesure :

Les solutions (différents systèmes précédemment cités) ont été étudiées à une température constante (25°C) via l'utilisation d'un bain thermostaté. Les mesures de la conductivité ont été réalisées par un conductimètre électrique de type JENWAY. Les mesures ont été prélevées chaque 5 minute.

Le suivi de la conductivité par un conductimètre électrique de ses systèmes nous permet de calculer :

❖ **Le taux de précipitation (T%) :**

$$T\% = (X_0 - X_f) / X_0 * 100$$

X_0 : conductivité spécifique initiale.

X_f : conductivité spécifique finale.

❖ **L'efficacité de produit anti-dépôt (E%) :**

$$E(\%) = (T(\%)_{\text{max à blanc}} - T(\%)_{\text{max inhibiteur}}) / T(\%)_{\text{max à blanc}} * 100$$

E% : efficacité de l'inhibiteur de dépôts minéraux.

1. Les mesures électrochimiques :

1.1. Evaluation de l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion en fonction de sa concentration :

1.1.1. Mesure par la méthode de résistance de polarisation linéaire :

Les valeurs de la résistance de polarisation, obtenues par polarisation linéaire du système 2 (Solution corrosive d' HCl 0.1M + Inhibiteur de corrosion filmant à base d'amines à différentes concentrations), sont également reportées dans ce tableau VI.1 ainsi que l'efficacité inhibitrice qui en découle et qui est déterminée par la relation (VI.1) :

$$IE \% = (R_{P\text{ inh}} - R_{P0}) / (R_{P\text{ inh}}) \times 100 \dots\dots\dots(VI.1)$$

$R_{P\text{ inh}}$: Résistance de polarisation linéaire avec inhibiteur.

R_{P0} : Résistance de polarisation linéaire sans inhibiteur.

Tableau VI.1 : La Résistance de polarisation linéaire et l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion en fonction de sa concentration

Concentration de l'inhibiteur de corrosion (ppm)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	IE (%)
Le blanc (0ppm d'inhibiteur)	85,83	00
10	468,87	81,69
20	549,57	84,38
40	647 ,22	86,73
60	747 ,35	88,51
80	832,18	89,68
100	929,23	90,07

L'analyse des résultats présentés dans le tableau V.1 montre que la résistance de polarisation de l'acier ainsi que l'efficacité inhibitrice qui en découle augmentent également avec la concentration de l'inhibiteur pour atteindre respectivement $929,23 \Omega \text{ cm}^2$ et 90,07% à 100ppm, ce qui indique la formation d'une couche protectrice sur la surface de l'échantillon.

L'illustration graphique de l'évolution de l'efficacité d'inhibition de la corrosion en fonction de la concentration de l'inhibiteur de corrosion est donnée par la figure V.1, annexe 1.

Ces résultats montrent que l'efficacité d'inhibition de la corrosion augmente avec la concentration de l'inhibiteur d'une manière proportionnelle, cela est justifié par la formation d'un film protecteur. Une saturation de la surface de l'acier par le film inhibiteur est obtenue à partir d'une concentration pratiquement de 20 ppm (IE : 84,38%). Une augmentation de la concentration de l'inhibiteur de corrosion au-delà de 20 ppm n'a pas d'intérêt pratique.

Il en ressort aussi de ces résultats que l'inhibiteur de corrosion choisi pour notre étude est très adapté à l'inhibition de la corrosion acide de l'acier au carbone et permet ainsi d'engager les études de sa compatibilité ou non avec les fonctions chimiques sélectionnées pour jouer le rôle d'inhibiteurs de dépôts.

Afin de valider ces constats et comprendre mieux le mode d'action de cet inhibiteur de corrosion, nous avons jugé utile de refaire cette évaluation par spectroscopie d'impédance électrochimique.

1.1.2. Mesures par la méthode Spectroscopie d'impédance électrochimique :

La figure VI.2 présente les diagrammes de Nyquist de l'interface acier /solution sans et en présence de l'inhibiteur de corrosion, obtenue au potentiel d'abandon. L'électrode de travail étant immerger dans une solution de l'inhibiteur à différent concentration dans le HCl 0,1M (**système 2**). Ces graphes sont constitués d'une boucle capacitive principale sous forme de demi-cercle dont le centre est situé au dessous de l'axe des réels. Ce type de diagramme indique généralement que la réaction de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charges sur une électrode solide de surface hétérogène et irrégulière.

L'exploitation de ce diagramme permet d'extraire, aux hautes fréquences, la résistance de l'électrolyte R_e en série avec l'impédance de l'électrode. Cette résistance est la somme de la portion d'électrolyte comprise entre l'électrode de référence et l'électrode de travail, de la résistance des connexions entre l'électrode et la régulation ainsi que la résistance du matériau d'électrode. La connaissance de R_e permet de corriger le terme de la "chute ohmique". La valeur de la résistance de transfert de charge est extraite à la limite basse fréquence du graphe de Nyquist.

A partir de la **figure V.2** nous observons que le diamètre de la boucle capacitive qui représente, la résistance de transfert de charges (R_t), est plus important avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur de corrosion ce qui indique la formation d'un film protecteur sur la

surface d'acier. Le film ainsi formé protège efficacement l'acier grâce à son effet de blocage du transfert d'électrons de la surface du métal vers la solution corrosive.

La taille du spectre d'impédance augmente également avec la concentration de l'inhibiteur et la valeur de R_t , déterminée à partir de la différence entre la limite basse fréquence et la limite haute fréquence de la partie réelle de l'impédance totale et atteint son maximum à 100 ppm de l'inhibiteur de corrosion.

Le tableau V.2 regroupe les valeurs de résistances de transfert de charge obtenues par la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique du **système 2**, ainsi que l'efficacité inhibitrice qui est été calculée par la formule (VI.2) suivante :

$$IE \% = (R_{ct\ inh} - R_{ct_0}) / (R_{ct\ inh}) \times 100 \dots\dots\dots(VI.2).$$

$R_{ct\ inh}$: Résistance de transfert de charge avec inhibiteur de corrosion.

R_{ct_0} : Résistance de transfert de charge sans inhibiteur de corrosion.

Tableau VI.2 : la résistance de transfert et l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'inhibiteur de corrosion

Concentration de l'inhibiteur de corrosion (ppm)	Rct (Ω.Cm ²)	IE (%)
Le blanc (0ppm d'inhibiteur)	91,27	00
10	481,98	81,06
20	548,96	83,48
40	622,57	85,33
60	739,51	87,65
80	812,42	88,76
100	875,86	89,57

L'analyse des résultats présentés dans le tableau V.2 montre que l'efficacité du film protecteur formé sur la surface de l'acier augmente avec l'augmentation de la résistance de transfert de charges et la concentration de l'inhibiteur de corrosion.

D'une manière générale, plus la concentration de l'inhibiteur augmente, plus le recouvrement de la surface augmente aussi et donc l'épaisseur du film organique croît. Par conséquent, plus la surface est bloquée, plus la résistance de transfert de charge est élevée.

L'illustration graphique de l'évolution de l'efficacité d'inhibition de la corrosion en fonction de la concentration de l'inhibiteur de corrosion est donnée à la figure V.3, annexe 1.

Quand la concentration de l'inhibiteur augmente, le taux de recouvrement augmente aussi et donc également l'efficacité d'inhibitrice. Pour la concentration maximale étudiée, l'efficacité est de 89.57%.

Un palier de saturation de la surface de l'acier par le film protecteur est atteint à 20ppm ou l'efficacité inhibitrice égale à 83,48%.

En effet, de ces mesures de résistance de polarisation linéaire et d'impédance électrochimique on peut conclure que l'action inhibitrice peut être due à l'adsorption de ses molécules sur la surface de l'acier P110, réalisant une barrière entre le métal et le milieu corrosif.

C'est par son groupement fonctionnel d'amine qu'il pourrait s'adsorber sur la surface métallique de l'acier. L'élément N de numéro atomique $Z_s=7$ et de configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^3$ qui possède 3 doublets non liant est l'élément principale de l'adsorption de ce composé par formation de liaisons intermoléculaires à la surface des métaux, tout en formant un film protecteur.

Le film ainsi formé sert de barrière bloquante, qui empêcherait les ions corrodants de l'électrolyte d'atteindre la surface de l'électrode, ce qui la protège efficacement contre la corrosion.

Un palier de saturation de la surface d'acier par le film inhibiteur est atteint à **20ppm** ou l'efficacité vaut 83,48%, donc on maintient cette dose par la suite notre travail d'évaluation de l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion en présence des inhibiteurs de dépôts minéraux afin de détecter les effets antagonistes ou synergétiques.

1.2. L'effet de la présence des antidépôts minéraux sur l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion :

1.2.1. L'effet d'inhibiteur à base phosphonates sur l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion :

1.2.1.1. Mesure par la méthode de la résistance de polarisation linéaire : Le tableau VI.3 représente les valeurs de la résistance de polarisation obtenues par la méthode de polarisation linéaire de **système 3** (solution corrosive d'HCl 0.1M + 10ppm inhibiteur de corrosion +inhibiteur de dépôts à base phosphonates à différents concentration), ainsi l'efficacité inhibitrice calculée selon la formule (VI.1).

Tableau VI.3 : la résistance de polarisation et l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion en fonction de la concentration de l'antidépôt à base phosphonate

Concentration de l'antidépôts (ppm)	R _p (Ω .cm ²)	IE (%)
Le blanc(0 ppm KI3901)	85.83	00
Le blanc +20ppm KI3901	563.820	84.77
10	220	60,98
20	211,4	59,39
40	242	64,53
80	261	67,11
100	274	68,67
140	291,5	70,55
180	294	70,80
200	301	71,48

L'analyse des résultats représentés dans ce tableau VI.3 montre que La résistance de polarisation de l'acier ainsi que l'efficacité inhibitrice diminuent également avec l'augmentation de la concentration de l'anti dépôt à base phosphonates.

L'illustration graphique de l'évolution de l'efficacité d'inhibition de la corrosion en fonction de la concentration de l'inhibiteur de dépôt à base de phosphonates est donnée à la figure VI.4, annexe 1.

Comme le montre la courbe VI.4, **la présence de l'inhibiteur de dépôt à base phosphonate influe sur l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion**. On constate que l'efficacité diminue de 84.77% jusqu'à 59,39% en présence de 20 ppm de phosphonate suivi d'une légère augmentation et stabilisation de l'efficacité avec l'augmentation de la concentration de phosphonate.

D'une manière générale, plus la concentration de phosphonate augmente, plus le recouvrement du film protecteur sur la surface d'acier diminue à cause des interactions entre les ions de l'inhibiteur de corrosion et celle de phosphonate (**effet antagoniste**), et par conséquent la diminution de l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion.

Il est très intéressant de noter que l'effet antagoniste s'observe surtout dès les premiers ajouts de l'inhibiteur de dépôt (de 0 à 20 ppm), c'est dans cet intervalle de concentration que les effets de neutralisation mutuelle entre la fonction inhibitrice de corrosion et la fonction inhibitrice de dépôts s'observent et se traduisent par une chute dans l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion.

Au-delà de cette intervalle, on observe une légère amélioration de l'inhibition de la corrosion, apportée peut être par l'effet des phosphonates, composés aussi hétéroatomiques qui peuvent manifester une adsorption via leur groupement polaire même si cette légère augmentation de l'efficacité d'inhibition reste faible car les phosphonates n'ont pas été conçus pour inhiber la corrosion.

1.2.1.2. Mesures par la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique :

Le tableau VI.5 regroupe les valeurs de résistances de transfert de charge obtenues par la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique du **système 3**, ainsi que l'efficacité inhibitrice qui est été calculée par la formule (VI.2).

Tableau VI.4 : La résistance de transfert et l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'inhibiteur de corrosion

Concentration de l'antidépôts (ppm)	Ret ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	IE (%)
Le blanc (0 ppm KI3901)	91,27	00
Le blanc +20ppm de KI3901	555,53	83,57
10	225	59,43
20	215	57,54
40	245,3	62,79
80	264	65,42
100	276,6	67
140	295	69,06
180	304	69,97
200	307	70,27

L'illustration graphique de l'évolution de l'efficacité d'inhibition de la corrosion en fonction de la concentration de l'inhibiteur de dépôt à base phosphonate est donnée à la figure VI.5, annexe 1 :

A partir de la figure VI.5, annexe 1, on observe que l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion diminue avec l'augmentation de la concentration de phosphonates atteignant une valeur de 57,54% à 20ppm de l'anti dépôt suivi d'une stabilisation de l'efficacité de l'ordre de 70%.

Cette diminution peut être justifiée par le fait de la présence des ions (PO_3^-) qui gênent l'adsorption de molécules de l'inhibiteur de corrosion sur la surface d'acier par formation des liaisons de coordination avec les ions d'inhibiteur de corrosion ou par une compétition d'adsorption sur la surface du métal (effet antagoniste), ce qui conduit à une diminution du pouvoir protecteur de l'inhibiteur de corrosion.

Il est aussi très intéressant de noter que l'effet antagoniste s'observe surtout dès les premiers ajouts de l'inhibiteur de dépôts (de 0 à 20 ppm), c'est dans cet intervalle de concentration que les effets antagonistes entre la fonction inhibitrice de corrosion et la fonction inhibitrice de dépôts s'observent et se traduisent par une chute dans l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion.

Au-delà de cet intervalle, on observe une légère amélioration de l'inhibition de la corrosion, apportée peut être par l'effet des phosphonates, composés aussi hétéroatomiques qui peuvent manifester une adsorption via leur groupement polaire même si cette légère augmentation de l'efficacité d'inhibition reste faible car les phosphonates n'ont pas été conçus pour inhiber la corrosion.

L'effet antagoniste entre la fonction amine (inhibitrice de corrosion) et la fonction phosphonate (inhibitrice de dépôts) a été mis en évidence par deux méthodes électrochimiques ; la résistance de polarisation linéaire et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

1.2.2. L'effet d'inhibiteur à base polycarboxylique sur l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion :

1.2.2.1. Mesure par la méthode de polarisation linéaire :

Le tableau VI.5 représente les valeurs de la résistance de polarisation obtenues par la méthode de polarisation linéaire de **système 4** (solution corrosive d'HCl 0.1M + 20ppm inhibiteur de corrosion +inhibiteur de dépôts à base polycarboxylique à différents concentration), ainsi l'efficacité inhibitrice calculée selon la formule (VI.1).

Tableau VI.5 : la résistance de polarisation et l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion en fonction de la concentration de l'antidépôt à base polycarboxylique.

Concentration de l'anti-dépôts (ppm)	R _p (Ω.cm ²)	IE (%)
Le blanc (0 ppm de KI3901)	85,83	00
Le blanc +20ppm KI3901	550,58	84,41
10	190	54,82
20	185,2	53,65
40	209	58,93
80	228	62,65
100	236	63,63
140	256	66,47
180	270,1	68,22
200	272	68,44

L'illustration graphique de l'évolution de l'efficacité d'inhibition de la corrosion en fonction de la concentration de l'inhibiteur de dépôt à base phosphonate est donnée à la figure VI.6, annexe 1.

De la figure VI.6, on peut constater que l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion diminue en présence de l'inhibiteur de dépôts minéraux à fonction polycarboxylique de 84,41% (inhibiteur de corrosion seul) jusqu'à 53,65% à 20 ppm de l'anti dépôt, par contre au-delà de 20 ppm, l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion augmente légèrement et se stabilise pratiquement aux alentours de 68%.

La diminution de l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion est due à l'effet synergique entre les molécules de ce dernier (chargées positivement) et celles de l'anti dépôt (chargées négativement), ce qui empêche le groupement hydrophile cationique de l'inhibiteur de corrosion de s'adsorber sur la surface d'acier, tout en réduisant le taux de recouvrement de la surface d'acier par le film protecteur.

Au fur à mesure que la concentration de l'antidépôt augmente, l'efficacité inhibitrice augmente légèrement et se stabilise autour de 68%, cela peut être justifiée par le fait que les ions du polymère polycarboxylique libres dans la solution ont tendance à s'adsorber sur la surface d'acier si cette dernière a pris une charge positive et forment à leur tour un film protecteur contre la corrosion.

Il est aussi très intéressant de noter que l'effet antagoniste s'observe surtout dès les premiers ajouts de l'inhibiteur de dépôts (de 0 à 20 ppm), c'est dans cet intervalle de concentration que les effets antagonistes entre la fonction inhibitrice de corrosion (amine) et la fonction inhibitrice de dépôts (polymère polycarboxylique) s'observent et se traduisent par une chute dans l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion.

Au-delà de cet intervalle, on observe une légère amélioration de l'inhibition de la corrosion, apportée peut être par l'effet des ions du polymère polycarboxylique, qui manifestent une légère adsorption via leur groupement polaire même si cette légère augmentation de l'efficacité d'inhibition reste faible car les polymères polycarboxyliques n'ont pas été conçus pour inhiber la corrosion.

1.2.2.2. Mesures par la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique:

Le tableau VI.6 regroupe les valeurs de résistances de transfert de charge obtenues par la méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique du **système 4**, ainsi que l'efficacité inhibitrice qui est été calculée par la formule (VI.2):

Tableau VI.6 : la résistance de transfert et l'efficacité inhibitrice en fonction de la concentration de l'inhibiteur de dépôt à base polycarboxylique en présence de 20ppm de l'inhibiteur de corrosion.

Concentration de l'antidépôts (ppm)	Rct ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	IE (%)
Le blanc(0ppm KI3901)	91,27	00
Le blanc +20ppm KI3901	555.53	83,57
10	200	54,36
20	192.4	52,56
40	210	56,53
80	232	60,65
100	241	62,52
140	269	66,07
180	281	67,53
200	294	68,95

L'analyse de ces résultats présentés dans le tableau VI.6 montre que la résistance de transfert de charge et l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion diminue en présence de l'inhibiteur de dépôts minéraux à fonction poly- carboxylique jusqu' à 20 ppm, ensuite elles augmentent légèrement avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur de dépôt pour se stabiliser autour de 69%.

L'illustration graphique de l'évolution de l'efficacité d'inhibition de la corrosion en fonction de l'ajout croissant de la concentration de l'inhibiteur de dépôt à fonction polycarboxylique est donnée à la figure VI.7, annexe 1.

L'efficacité de l'inhibiteur de corrosion diminue de 83,57% à 52,56% à 20 ppm, ensuite elle augmente pour se stabiliser à environ de 69% comme l'indique le tableau VI.6.

Il est fort probable que les ions de COO^- qui proviennent du polymère polycarboxylique réduit l'adsorption des ions de l'inhibiteur de corrosion (amine) sur la surface d'acier par formation des liaisons avec les ions (NH^+) qui proviennent de l'inhibiteur de corrosion, ce qui diminue la résistance de transfert de charge et l'efficacité inhibitrice de corrosion.

D'une manière générale, l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion diminue en présence des antidépôts (phosphonates ou polycarboxylique). Cette diminution est due à l'effet antagoniste entre les

différents groupements fonctionnels qui rentrent dans la composition de ces inhibiteurs ce qui empêchent les ions de l'inhibiteur de corrosion de s'adsorber sur la surface d'acier, donc une diminution de taux de recouvrement par le film protecteur contre la corrosion.

Il est aussi très intéressant de noter que l'effet antagoniste s'observe surtout dès les premiers ajouts de l'inhibiteur de dépôts (de 0 à 20 ppm), c'est dans cet intervalle de concentration que les effets antagonistes entre la fonction inhibitrice de corrosion (amine) et la fonction inhibitrice de dépôts (polymère polycarboxylique) s'observent et se traduisent par une chute dans l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion. Ce constat est observé dans les mesures obtenues par deux méthodes électrochimiques (R_p et EIS).

Dans le but d'étudier et vérifier l'effet antagoniste ou synergique entre l'inhibiteur de corrosion et celle des dépôts minéraux nous avons procédé par la suite de notre travail à une étude conductimétrique de différents systèmes.

La conductimétrie sera utilisée dans notre travail pour évaluer les performances des inhibiteurs de dépôts (phosphonate ou polycarboxylique) seuls et en présence de l'inhibiteur de corrosion à base d'amines. Cette approche va permettre aussi d'étudier l'influence de l'inhibiteur de corrosion sur les inhibiteurs de dépôts et d'infirmer ou confirmer d'éventuels effets antagonistes ou synergétiques entre les deux fonctions.

2. Mesures Conductométriques :

2.1. L'étude de l'influence de l'inhibiteur de corrosion sur L'efficacité des inhibiteurs de dépôt minéraux :

2.1.1. La conductivité de la solution à blanc :

Les valeurs de conductivité en fonction du temps obtenues pour le **système1** (200ml d'eau distillée dans un bécher +0.5 de Na₂SO₄ 1M + 0.5ml de CaCl₂ 1M) sont regroupées dans le tableau VI.7 :

Tableau VI.7 : Variation de la conductivité en fonction du temps de la solution à blanc.

t(min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
X(μs)	1131	1094	1088	1087	1086	1085	1084.9	1084.8	1084.6	1084.4	1083	1083	1083

Le taux de précipitation maximale :

$$T\% = [(1131 - 1083) / 1083] \times 100.$$

$$T\% = 4.20\%.$$

L'illustration graphique de l'évolution de la conductivité spécifique de la solution à blanc est donnée à la figure VI.8, annexe 2.

L'allure représentée dans la **figure VI.8**, est typique que celle d'un processus de précipitation avec ces trois phases (germination, croissance et stabilisation). Ce graphe montre que la conductivité diminue rapidement dès le début de l'expérience. L'invisibilité de la phase de germination est justifiée par le fait que ce temps est très court, ce qui indique que les nucleus se forment rapidement dans la solution sursaturée.

Au fur à mesure que le temps augmente, les nucleus ainsi formés se développent pour former un cristal de CaSO₄ (croissance cristallin), jusqu'à ce que la solution atteigne un équilibre précipitation-solubilité (fin de précipitation) aux alentours de 50min avec une conductivité constante de l'ordre de 1083μs avec un taux de précipitation maximale de 4.20%.

2.1.2. Evaluation de l'efficacité des phosphonates sur la précipitation de CaSO₄ :

Le tableau VI.8 regroupe les valeurs de conductivité en fonction du temps obtenue par la mesure de conductivité électrique du **système 2** (200ml d'eau distillée+0.5 ml de CaCl₂ 1M + 0.5 ml de NaSO₄ 1M + 4ppm de l'inhibiteur de dépôts à base phosphonate ajoutée avec la solution de Na₂SO₄ pour éviter sa complexations avec les ions de Ca⁺²).

Tableau VI.8 : variation de la conductivité spécifique en fonction du temps de la solution en présence de 4ppm phosphonates

t(min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
X(μ s)	1138	1137.8	1137.5	1135	1132	1131	1130.5	1130	1129.9	1129.7	1129	1129	1129

Le taux de précipitation maximale :

$$T\% = [(1138 - 1129) / 1138] \times 100$$

$$T\% = 0,79\%$$

$$E\% = [(4.24 - 0,79) / 4.24] \times 100$$

$$E\% = 81.36\%.$$

L'illustration graphique de l'évolution de la conductivité spécifique de la solution en présence de 4 ppm inhibiteur de dépôt à base phosphonates est donnée à la figure VI.9, annexe 2.

De la figure VI.9, on constate une augmentation et une stabilisation du temps d'induction pendant les premiers 20minutes, due à la présence d'inhibiteur de dépôts minéraux à base phosphonates, suivi d'une chute de conductivité jusqu'à 1129.9 μ s qui indique la formation de dépôt. La fin de précipitation est indiquée par une stabilisation de conductivité alentour de 50 min.

La présence de l'inhibiteur à base phosphonate retarde l'apparition des germes (temps d'induction plus long), qui favorisent la formation des cristaux peu adhérents et la diminution de la vitesse de croissance des cristaux.

La stabilisation de temps d'induction après l'ajout de l'inhibiteur peut être attribuée à l'augmentation de l'énergie de formation du nuclei comme résultat de l'adsorption sélective de phosphonates sur les sites actifs du surface cristalline, ce qui conduit au blocage et désintégration d'un nombre important des nucleus avant que leur développement prend place.

Les phosphonates qui ont une grande affinité vers les ions Ca^{+2} , adsorbent de façon sélective sur les sites actifs de surface cristalline du nuclei. L'adsorption est due aux interactions entre les ions de Ca^{+2} et les groupes phosphates pour former Ca-phosphonate. Cette adsorption altère le mécanisme de croissance de sorte que les cristaux se développent plus lentement et sont fortement déformés, ceci entraîne un retard à la croissance de cristal, ce qui diminue la quantité de dépôts formés (taux de précipitation de 0.79%).

Il en ressort de ces résultats que, l'inhibiteur de dépôt à base phosphonates est très efficace à l'inhibition des dépôts de CaSO_4 , son efficacité inhibitrice ut peut atteindre 81,36% en présence seulement de 4ppm.

2.1.3. Evaluation de l'efficacité de poly -carboxyliques sur la précipitation de CaSO_4 :

Les valeurs de conductivité mesurées obtenues par mesures de conductivité électrique de système 3(200ml d'eau distillée +0.5ml de CaCl_2 1M + 2ppm de polycarboxylique ajoutée avec 0.5 ml de NaSO_4 1M), sont représentées dans le tableau VI.9 :

Tableau VI.9 : variation de la conductivité spécifique en fonction du temps de la solution en présence de 2ppm polycarboxylique.

t(min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
X(μs)	1133	1133	1132	1129	1125	1122	1120	1118	1116	1112.8	1112.6	1112.6	1112.6

Le taux de précipitation maximale :

$$T\% = [(1133 - 1112.6) / 1133] \times 100$$

$$T\% = 1.8\%$$

$$E\% = [(4.24 - 1,8 / 4.24) \times 100$$

$$E\% = 57.53\%.$$

L'illustration graphique de l'évolution de la conductivité spécifique de la solution en présence de 2 ppm polycarboxylique est donnée à la figure V.10, annexe2.

De cette figure VI.10, on constate que le temps d'induction est largement élevé et est de l'ordre de 15 minutes correspondant à la phase de germination. On observe ensuite une chute de conductivité durant 40 minutes due à la formation du dépôt atteignant une valeur de 1116 μs , suivie d'une stabilisation de conductivité à 1112, 6 μs à la 45 ème minutes indiquant par-là, la fin de la précipitation.

L'augmentation du temps d'induction est due à la présence de l'inhibiteur polycarboxylique qui retarde l'apparition des germes.

Pendant le temps d'induction la plus part des sites actifs des nucleus sont bloqués par les ions d'inhibiteur polycarboxylique et ne peuvent pas se développer. Cependant, quelques sites de

faible énergie peuvent être libre pour se développer, c'est pour cela la précipitation se déroule avec un faible taux de précipitation (T=1.8%).

Les inhibiteurs à base polycarboxylique ont la propriété d'adsorber de façon sélective sur les sites actifs des premiers cristaux qui apparaissent, perturbant ainsi les édifices cristallins dans leurs développement.

Ce type d'inhibiteur possède la caractéristique de former un nombre suffisant de liaisons de coordination avec les cations (Ca^{+2}) à la surface des premiers cristaux du minéral.

Il en ressort aussi que l'inhibiteur de dépôt à base polycarboxyliques est très efficace à l'inhibition de la formation des dépôts de CaSO_4 , son efficacité inhibitrice peut atteindre 57.53% en présence seulement de 2ppm.

2.1.4. L'effet de la présence d'inhibiteur de corrosion sur l'efficacité d'un anti- dépôt minéral à base phosphonate :

Les valeurs de conductivité mesurées obtenues par mesures de conductivité électrique **de système 4** (200ml d'eau distillée +0.5ml de CaCl_2 1M + [4ppm de polycarboxylique +20ppm de l'inhibiteur de corrosion] ajoutées avec 0.5 ml de NaSO_4 1M). Sont représentées dans le tableau VI.10 :

Tableau VI.10 : variation de conductivité en fonction du temps de la solution en présence de 4ppm phosphonate et 2ppm inhibiteur de corrosion.

t(min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
X(μs)	1130	1129	1128	1127	1121	1118	1116	1114.5	1111.3	1110	1109	1108.5	1108.5

Le taux de précipitation maximale :

$$T\% = [(1130 - 1108.5) / 1130] \times 100$$

$$T\% = 1.9\%$$

$$E\% = [(4.24 - 1.9) / 4.24] \times 100$$

$$E\% = 55.18\%.$$

L'illustration graphique de l'évolution de la conductivité spécifique de la solution en présence de 4ppm de phosphonate et 20ppm de l'inhibiteur de corrosion est donnée à la figure VI.11, annexe 2.

Comme montre **la figure VI.11**, le temps d'induction est observé alentour de 15 min, suivi d'une chute de conductivité atteignant une valeur de 1109 μs à 50èmes minute. La fin de la précipitation est indiquée par une stabilisation de conductivité de l'ordre de 1108,5 μs .

L'efficacité inhibitrice des phosphonates diminue en présence de l'inhibiteur de corrosion (E=55,18%), cette diminution est due à l'effet antagoniste entre les différents groupements fonctionnels des inhibiteurs, qui empêche les ions de phosphonate de s'adsorber sur les sites actifs et comme conséquence, une augmentation de taux de précipitation et donc diminution de l'efficacité de l'anti dépôt.

2.1.5. L'effet de la présence d'inhibiteur de corrosion sur l'efficacité de l'anti dépôt à base polycarboxylique :

Le tableau VI.11 regroupe les valeurs de conductivité en fonction du temps mesurées par la méthode de conductivité électrique de **system5** (200ml d'eau distillée +0.5ml CaCl₂ 1M + [20ppm de l'inhibiteur de corrosion +2ppm de polycarboxylique] ajoutées avec 0.5 ml de Na₂SO₄ 1M).

Tableau VI.11 : Variation de la conductivité de la solution en présence de 2ppm de polycarboxylique et 20ppm de l'inhibiteur de corrosion.

t(min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
X (μs)	1131	1129	1128	1123.4	1120	1115	1109	1107	1103	1102.3	1101.6	1101.6	1101.6

Le taux de précipitation maximale :

$$T\% = [(1131 - 1101.6) / 1131] \times 100$$

T% = 2.6%

$$E\% = [(4.24 - 2.6 / 4.24) \times 100$$

E%= 38,67%.

L'illustration graphique de l'évolution de la conductivité spécifique de la solution en présence de 2ppm de polycarboxylique et 20ppm de l'inhibiteur de corrosion est donnée à la figure VI.12, annexe 2.

D'après **la figure VI.12**, le temps d'induction est observé alentour de 10 min, suivi d'une chute de conductivité atteignant une valeur de 1103 μs à 40ème minute.

La fin de précipitation est indiquée par une stabilisation de conductivité de l'ordre de 1101.6 μ s.

L'efficacité inhibitrice des polycarboxyliques diminue jusqu'à 38,67% en présence de l'inhibiteur de corrosion, cela justifier par le fait que la présence des ions d'inhibiteur de corrosion diminuent le nombre des ions négatifs polycarboxyliques (COO⁻) responsables à l'adsorption sur les sites actifs des cristaux, par formation des liaisons de coordination avec les ions de Ca²⁺. (Effet antagoniste).

L'effet antagoniste dû à la présence de l'inhibiteur de corrosion dans ce système influe sur l'effet anti dépôts de l'anti-dépôt à fonction poly carboxylique.

D'après ces mesures, on peut conclure :

- ✓ Qu'une faible quantité, de l'ordre de quelque ppm, des inhibiteur de dépôt à base phosphonate ou polycarboxylique est susceptible d'éviter /retarder le phénomène de formation de dépôt CaSO₄.
- ✓ L'effet anti tartre des deux antidépôts est expliqué par un mécanisme d'adsorption préférentiel sur les sites actifs de surface cristalline, ce qui bloque le développement des germes.
- ✓ Les inhibiteurs de dépôt à fonction polycarboxylique présente une excellente propriété inhibitrice comparée à la fonction phosphonate.
- ✓ Le nombre et la nature de groupement fonctionnel qui rentre dans la composition de l'anti dépôt affecte considérablement la précipitation de CaSO₄.
- ✓ La présence de l'inhibiteur de corrosion à base d'amine influe sur le l'effet anti tartre de l'anti dépôts et diminue leurs efficacité inhibitrice (**effet antagoniste**).

2.1.6. L'influence de la présence d'inhibiteur de corrosion seul à la précipitation de CaSO_4 :

Les valeurs de la mesure de conductivité électrique en fonction du temps de **système 6** (d'eau distillée dans un bécher +0.5 de Na_2SO_4 1M + 0.5ml de CaCl_2 1M +20ppm de l'inhibiteur de corrosion ajouté avec la solution de Na_2SO_4) sont regroupées dans le tableau VI.12 :

Tableau VI.13 : Variation de conductivité en fonction du temps de la solution en présence de 20ppm inhibiteur de corrosion.

t(min)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
X(μs)	1133	1096	1089	1087	1087.2	1085.4	1084.8	1084.3	1084.2	1084.1	1084	1084	1084

Taux de précipitation maximale :

$$T\% = [(1133-1184)/1133] \times 100.$$

$$T\% = 4.5\%.$$

$$E\% = [(4,24 - 4.5 / 4.24) \times 100.$$

$$E=6.13\%.$$

L'illustration graphique de l'évolution de la conductivité spécifique de la solution en présence de 20ppm de l'inhibiteur de corrosion est donnée à la figure VI.13, annexe 2.

De la **figure VI.13**, On constate que l'allure est identique que celle de la solution à blanc, avec un taux de précipitation de 4,5%, et une efficacité inhibitrice de dépôt de 6.13%. Ce qui indique que la présence de l'inhibiteur de corrosion n'a aucune influence sur la précipitation de CaSO_4 c'est-à-dire que la fonction inhibitrice de cet inhibiteur (amine) n'est pas destinée pour l'inhibition de la formation des dépôts minéraux.

En effet, de ces mesures de conductivité, il est très intéressant de noter qu'une faible quantité de l'ordre de quelque ppm des inhibiteurs de dépôt à base phosphonate ou polycarboxylique est susceptible d'éviter /retarder efficacement la formation de dépôt de CaSO_4 . L'effet anti tartre des deux antidépôts est expliqué par un mécanisme d'adsorption préférentiel sur les sites actifs de surface cristalline qui bloque le développement des germes.

L'inhibiteur de corrosion diminue l'efficacité inhibitrice des antidépôts par formation des liaisons de coordination entre les différents groupements fonctionnels existant (effet antagoniste), ce qui empêche l'adsorption des molécules d'inhibiteurs de dépôt sur les sites actifs des cristaux, donc une diminution de l'efficacité inhibitrice.

De ces mesures on peut conclure que :

- ✓ La présence de l'inhibiteur de corrosion seul dans la solution n'a aucune influence sur la précipitation de CaSO_4 , cela signifie que la fonction inhibitrice de l'inhibiteur de corrosion n'est pas destinée pour affecter la précipitation de CaSO_4
- ✓ La présence des inhibiteurs de dépôts minéraux dans une solution à 20ppm de l'inhibiteur de corrosion diminue le taux de précipitation.
- ✓ L'inhibiteur de corrosion diminue l'efficacité inhibitrice des antidépôts par formation des liaisons de coordination entre les différents groupements fonctionnels existant (effet antagoniste), ce qui empêche l'adsorption des molécules d'inhibiteurs de dépôt sur les sites actifs des cristaux, donc une diminution de l'efficacité inhibitrice.

CONCLUSION GENERALE

Lors de la récupération secondaire du pétrole par le biais de l'injection d'eau, on véhicule souvent différents produits chimiques de traitement :

- Un inhibiteur de corrosion pour faire face à la corrosion électrochimique des différents équipements du champ pétrolier.
- Un inhibiteur de dépôts minéraux (souvent des sulfates très faiblement solubles) pour éviter les problèmes de bouchage à différents niveaux, réservoir, puits, collectes et équipements de surface.
- Un biocide par un traitement choc à une fréquence hebdomadaire pour lutter contre la corrosion biologique.

La sélection de produits de traitement efficaces n'implique par obligatoirement un traitement efficace dans sa globalité quand les produits de traitement précédemment cités sont injectés simultanément dans l'eau d'injection, fluide vecteur de ces produits.

Il est très important d'étudier l'efficacité de ce type de traitement dans sa globalité afin d'en révéler les effets synergétiques ou antagonistes éventuelles une fois ces produits de traitements agissent dans le mélange. Ce type d'informations est capital pour définir un traitement efficace et d'apporter les corrections de traitement nécessaires.

Le présent travail a été justement consacré à l'étude du comportement d'un inhibiteur de corrosion filmant à base d'amine pour une interface constituée d'un acier au carbone dans un milieu corrosif d'acide chlorhydrique 0,1M et d'évaluer son efficacité sans et en présence des inhibiteurs de dépôts minéraux (ici le CaSO_4).

Pour cela trois fonctions chimiques usuellement utilisées dans les champs pétrolier ont été sélectionnées pour simuler cette problématique.

- Une fonction amine gras (inhibiteur de corrosion)
- Une fonction phosphonate (inhibiteur de dépôts minéraux)
- Une fonction poly carboxylique (autre type d'inhibiteur de dépôts minéraux).

Cette étude a été menée à l'aide de tests électrochimiques stationnaire classiques (polarisation linéaire) et transitoire (spectroscopie d'impédance) dont le but est d'évaluer l'efficacité de l'inhibiteur de corrosion seul ou en présence d'inhibiteurs de dépôts.

Il a été aussi fait appel à la mesure de la conductivité lors de la précipitation d'un dépôt faiblement soluble (CaSO_4) pour évaluer l'efficacité d'inhibition de dépôt de CaSO_4 par deux fonctions chimiques à savoir les phosphonates et une fonction poly carboxylique en absence et en présence d'un inhibiteur de corrosion à base d'amine.

Les résultats obtenus par les méthodes électrochimiques ont montré que :

- L'inhibiteur de corrosion à base d'amine inhibe efficacement la corrosion de l'acier P110 dans un milieu corrosif. Son efficacité augmente avec l'augmentation de sa concentration de 81,69% à 10 ppm jusqu'à 90,07% à 100ppm. L'action inhibitrice est due à l'adsorption de cet inhibiteur par formation de liaisons intermoléculaires à la surface des métaux, tout en formant un film protecteur qui sert de barrière bloquante, qui empêcherait les ions corrodants de l'électrolyte d'atteindre la surface de l'électrode.
- L'efficacité inhibitrice de corrosion diminue en présence des inhibiteurs de dépôt minéraux, initialement de **84%** (20 ppm de l'inhibiteur de corrosion seul) à **57%** et **52%** en présence de 20 ppm de phosphonate et polycarboxylique respectivement, cette diminution est due au caractère anionique de ces produits qui conduit à la formation des interactions entre les molécules de l'inhibiteur de corrosion et celles des antidépôts testés.

Les résultats obtenus par les mesures conductimétriques nous ont permis de postuler les conclusions suivantes :

- Une faible quantité de l'ordre de quelques ppm des inhibiteur de dépôt à base phosphonate ou polycarboxylique est susceptible d'éviter /retarder le phénomène de formation de dépôt CaSO_4 . Le taux de précipitation diminue de 4,43% (système non inhibé) à 0,79% (système inhibé avec 4 ppm de phosphonates) et à 1,8% (système inhibé avec 2 ppm d'anti dépôts à fonction poly carboxylique).
- La présence de l'inhibiteur de corrosion à base d'amine à une dose de 20 ppm affecte l'efficacité, en la diminuant. En effet l'efficacité d'inhibition de la précipitation de CaSO_4 passe de **82,17%** (en absence d'inhibiteur de corrosion) à **57,11%** (en présence de l'inhibiteur de corrosion) pour les phosphonates. L'efficacité d'inhibition de la précipitation de CaSO_4 par un inhibiteur de dépôts à fonction poly carboxylique passe de **59,37%** (en absence d'inhibiteur de corrosion) à **41,31%** (en présence de l'inhibiteur de corrosion). Cette diminution de l'efficacité des inhibiteurs de dépôts testés en présence de l'inhibiteur de corrosion à base d'amine gras est le résultat d'un effet antagoniste entre les différents groupements fonctionnels de ces produits.

- L'inhibiteur de corrosion seul n'affecte pas la précipitation de CaSO_4 , ce qui montre que la fonction inhibitrice de l'inhibiteur de corrosion sélectionné n'est pas destinée pour inhiber la précipitation de CaSO_4 mais ses effets antagonistes sur le pouvoir inhibiteur de dépôts de sulfates insolubles par les phosphonates ou les poly carboxyliques sont dévastateurs.

RECOMMANDATIONS

A la lumière des résultats obtenus, une méthodologie de conception d'un traitement chimique, pour un champ pétrolier où la récupération secondaire du pétrole via l'injection d'eau est appliquée, peut être proposée :

- Sélection d'inhibiteur de corrosion : Une gamme d'inhibiteurs de corrosion peut être sélectionnée via une étude comparative. Les méthodes électrochimiques appropriées à ce type d'études demeurent le bubble test ou méthode de résistance de polarisation linéaire ou encore la spectroscopie d'impédance électrochimiques.
- Sélection d'inhibiteurs de dépôts : Une gamme d'inhibiteurs de dépôts peut être sélectionnée via une étude comparative. Les méthodes conductimétriques ou encore les méthodes gravimétriques restent de bonnes méthodes d'investigations pour ce type d'applications.
- Etude et évaluation des inhibiteurs de corrosion et d'anti dépôts sélectionnés : Cette étude est primordiale car elle permet d'évaluer les effets antagonistes / Synergétiques pour les systèmes binaires construits sur la base des efficacités individuelles précédemment obtenues (inhibiteur de corrosion + inhibiteur de dépôt).
- Sélection finale : Le mélange binaire ayant montré des effets synergétiques et le minimum d'effets antagonistes doit être considéré comme le traitement optimal et efficace pour le champ pétrolier considéré.
- Produits de traitements sous forme de mélange : On voit de plus en plus, des formulations de mélanges de traitement incluant trois fonctions de traitement à la fois dans le même produit (inhibiteur de corrosion + inhibiteurs de dépôt + biocide) et commercialisé sous un seul nom et comme un seul produit. L'avantage de ce type de produits commercialisés en mélange et d'avoir une formulation optimisée ne nécessitant qu'une seule pompe d'injection au lieu de trois pompes et le suivi de trois réglages. En plus, dans ce type de formulations, les effets antagonistes ont été déjà écartés via le même type d'études que nous avons entrepris dans le cadre de ce travail.
- L'importance de ce type d'investigations n'est pas seulement technique mais aussi d'ordre économique dans la mesure où un inhibiteur de corrosion efficace ayant un coût peut devenir complètement inefficace si nous n'avons pas évalué ses performances en présence des autres produits de traitement (anti dépôt ou autres).

Les Références Bibliographiques

- [1] : René Cossé, Méthodes d'exploitation des gisements pétroliers, Ed Technip, 1988, Ch 8, p 237.
- [2] : Jean Luc Duplan, L'eau dans la production de carburants, Ed IFP panorama, 2011, p 02.
- [3] : M. Latil, Techniques d'exploitation pétrolière, Ed Technip, 1975, Ch 3, p 45.
- [4] : Anne-Laure de Marignan, comment augmenter le taux de récupération de pétrole dans le gisement, Ed IFP, Mai 2005, p 2.
- [5] : Le pétrole. Union pétrolière lowenstrasse 1, CH 8001, **Zurich**, www.pétrole.ch.
- [6] : ARBAOUI N, « Effet du gradient de température sur la vitesse de corrosion des concentriques de traitement des puits producteurs d'eau Albien », 2004, thèse magister Univ. Ouargla, Algérie.
- [7] : Cours de production, 1975, tome VI, Ch. « récupération assistée », p.13.
- [8] : René Cossé, Techniques d'exploitations pétrolières, Ed IFP, 1920, p 243-249.
- [9] : Tarek Ahmed, Réservoir Engineer Handbook, 2 Ed, chapitre « Oil recovery mechanism and the material balance equation », p.726.
- [10] : Méthodes d'accroissement du taux de récupération de pétrole, p.277.
- [11] : Gouget, Duga, Manuel de traitement des eaux d'injection, Ed Technip, 1973. ISBN 2710802228. Books.google.com.
- [12] : Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, vol. 22, n° 3, 2009, p. 397-406.
- [13] : Crabtree et al. 1999, The Compatibility of oilfield waters, Ch 12, p 367.
- [14] : Robert D & Richard, Drilling practice, Ch 3, p 75.
- [15] : GABRIELLI C, KEDDAM, TAKENOUTH H., J. Appl. Electrochem., 1972, Ch 2, p 71-79.
- [16] : N. BOUDIEB, « Evaluation des performances des peintures par des techniques Electrochimiques », mémoire de magister, 2008.
- [17] : P. BOUMERSBACH, C. DUMONT, J.P. MILLET, « electrochemical characterization of a corrosion inhibitor: influence of temperature on the inhibition mechanism. » 207th meeting of the electrochemical society, 15-20 mai 2005, Quebec City (Canada),
- [18] : R.D. KANE, S. SRINIVASAN, Experience survey on corrosion monitoring and mitigation techniques for sweet well production. CLI International, INC, HOUSTON, TX, 1996, <http://www.corrosionsource.com/InterCorr/96>
- [19] : P. OLAV GARTLAND, Choosing the right positions for corrosion monitoring on oil and gas pipelines, Corr Ocean USA, Paper n° 83, Nace, Houston, 1998, p 83
- [20] : A. ZEGHLOUL, Mécanismes d'endommagement des structures métalliques, disponible sur : www.mim.univ-metz.fr/formations/documents/1/cours_DM-Luno.pdf. p5-39.
- [21] : C. DE WAARD, D.E. WILLIAMS, Carbonic acid corrosion of steel, Corrosion 31, 1975, Vol 5, p 177.
- [22] : K. Rouibah, « Contribution à l'étude du comportement électrochimique du couple galvanique acier au carbone/anodes de zinc dans l'eau de mer naturelle », Mémoire de magistère (2003). p 16.
- [23] : Hilaire, « Biodétérioration des matériaux », « Biodétérioration des polymères » Edition EDP Sciences, Paris 1998. p 103.
- [24] : D. Landolt, Corrosion et chimie de surface des matériaux, traité des matériaux 12, Ed Presses Polytechniques et universitaires Romandes, 1993.
- [25] : J.J. Lamoureux, Précis de corrosion, Ed Beau chemin, Canada (1994), p 40.
- [26] : ING FLORINA CONSTANTIN, « Etude de l'efficacité inhibitrice de corrosion utilisé dans les liquides de refroidissement », thèse doctorat, 2011, p 9.

- [27] : A. Zelinski, E. Renaud, Puiggali et al, Effects of temperature on environmental-assisted failure on an Al-Zn-Mg-Cu alloy, Journal of Materials Processing Technology,1995, vol53, p 491-498.
- [28] : Fabien Bellenger, « Etude et contrôle de la corrosion feuilletante des alliages d'aluminium 2024 et 7449 par bruit électrochimique et émission acoustique »Thèse de doctorat,2002, p21.
- [29] : Christian Vargel, Corrosion de l'aluminium , 2d. Dunod, ISBN 2-10-006569-6, 2002.
- [30] : Mackay, J.E. (2005). Scale Inhibitor Application in Injection Wells to Protect Against Damage to Production Wells. The SPE European Formation Damage Conference, May 25.
- [31] : Jordan, M.M. and Mackay, J.E, Integrated Field Development for Effective Scale Control Throughout the Water Cycle in Deep Water Subsea Fields, Ed The SPE Europe/EAGE Annual Conference, June 2005. Madrid, Spain, SPE 94052, p1-9.
- [32] : Paulo, J., Mackay, J.E., Menzies, N. and Poynton, N. Implications of Brine Mixing in the Reservoir for Scale Management in the Alba Field. The 2001 SPE International Symposium on Oilfield scale, January 2001, Aberdeen, UK, SPE 68310, 1-13.
- [33] : Khelil, C., Harouaka, A. and Delhoume, A, Water Injection in Algeria-Problems and Solutions. The Middle East Oil Technical Conference of the Society of Petroleum Engineers. March. Manama,1979, Bahrain: SPE 7762,p 97-106.
- [34] : Mitchell, W. R., Grist, M. D. and Boyle, J. M. Chemical Treatments Associated With North Sea Projects, Journal of Petroleum Technology,1980, SPE7880,p 904-912.
- [35] : Shuler, J.P., Freitas, A. E. and Bowker, A.K. Selection and Application of BaSO₄ Scale Inhibitors for a CO₂ Flood, Rangely Weber Sand Unit, Colorado.Society of Petroleum Engineers,1991, SPE 18973, p 1-8.
- [36] : Moghadasi, J., Jamialahmadi, M., Muller-Steinhagen, H.,Sharif A.,Ghalambor, A., Izadpanah, R.M. and Motaie, E. Scale Formation in Iranian Oil Reservoir and Production Equipment during Water Injection. The 5th International OilfieldScale Symposium and Exhibition, January 2003. Aberdeen, UK, SPE80406, p 1-14.
- [37] :Templeton,C.C.Solubility of barium sulfate in sodium chloride solution from 25°-95°C.J.Chem.Eng.Data, ,1960,vol 5,p 514-516.
- [38] :Vetter,O.J.G and Phillips,R.C, Prediction of deposition of calcium sulfate scale under down hole conditions.J.Pet.Technol, ,1970, vol 22, p 1299-1308.
- [39] : Davis,J.W, and Collins,A.G.,Solubility of barium sulfate in strong electrolyte solutions. Environ,Sci Technol,1971,vol 5, p 139-1043.
- [40] : El-Hattab, I.M,GUPCO'S, Experience in Treating Gulf of Suez Seawater for Waterflooding the El Morgan Oil Field. Journal of Petroleum Technology, July 1982,.Chapitre 3.p1449-1460.
- [41] :Nace glossary of corrosion terms, materials protection, 1965, Vol 4, n° 1, p 79-80.
- [42] :J.M.GODINEZ.ALVAREZ, J.L.MORA.MENDOZA, E.RODRIGUEZ., Inhibition of ferrous metal corrosion by carboxylates. Institut mexicain du pétrole, Nace international, corrosion2004, paper n° 04412, Houston, TX , 2004
- [43] : CHRISTAIN FIAUD, Inhibiteur de corrosion, Technique de l'ingénieur, traitement de la corrosion et vieillissement, cor 1 005. P.1-14.
- [44] :P. BOMMERSBASH, Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques caractérisation par techniques électrochimiques, INSA Lyon, Décembre 2005, p 15 – 24.
- [45] : C. FIAUD , Inhibiteurs de Corrosion, Techniques de l'Ingénieur, Traite de métallurgie, Doc. M 160, 7, 1994.
- [46] : G.TRABANELLI, "Corrosion mecanisms, F, Mansfield editor, Marcel Dekker, N.Y,1987, p119.
- [47] : TSUJI N., NOZAWA K. Ultrathin protective films prepared by modification of an *N,N*-

dimethylalkylamine monolayer with chlorosilanes for preventing corrosion of iron. Corrosion Science, 2000, vol. 42, p. 1523-1538.

- [48] : S. TURGOOSE., Chemical inhibitors for corrosion control Organizers: The royal society of chemistry- industrial division and UMIST, 1988, p 107.
- [49] : PAPA VINASAM S. « Corrosion inhibitors ». In : WINSTON REVIE R. Uhlig's Corrosion Handbook. 2nd ed. Ontario, Canada : Wiley-interscience, 2000, p.1089–1105.
- [50] : J.BUCHWEISHAJA, G.HAGEN, Adsorption isotherms for an amine based fatty acid corrosion inhibitor for carbon steel in CO₂-Saturated solution, IOM Communication, 1999, p. 401-409.
- [51] : F.MANSFELD, M.W. KENDY, W.J.LORENZ, Corrosion inhibition in neutral aerated media, J. electrochem. Soc, 1985, Vol 132, n°2.
- [52] : P.LORBEER, W.J.LORENZ, The kinetic of iron dissolution and passivation in solutions containing oxygen, Electrochimica Acta, 1980 Vol 25, p 375-381.
- [53] : K.F. Khaled, N. Hackerman, Electrochim. Acta, 2003, vol 48, p 2715.
- [54] : K. Aramaki, T. Shimura, Corros. Sci., 2004, vol 46, p 2533.
- [55] : K. Aramaki, T. Shimura, Corros. Sci., 2005, vol 47, p 1582.
- [56] : Y. Feng, S. Chen, W. Guo et al., Appl. Surf. Sci., 2007, vol 253, p 8734.
- [57] : X. Liu, S. Chen, H. Zhai et al., Electrochem. Comm., 2007, vol 9, p 813.
- [58] : J. Zhou, S. Chen, L. Zhang et al., J. Electroanal. Chem., 2008, vol 612, p 257.
- [59] : Z. Zhang, S. Chen, Y. Li et al., Corros. Sci., 2009, vol.
- [60] : X. Liu, S. Chen, H. Ma, Appl. Surf. Sci., 2006, vol 253, p 814.
- [61] : D.-S. Kong, S.-L. Yuan, Y.-X. Sun, Surf. Sci., 2004, vol 573, p 272.
- [62] : G. Shustak, A.-J. Domb, D. Mandler, Langmuir, 2004, vol 20, p 7499.
- [63] : S. Ghareba, S. Omanovic, Corros. Sci., 2010, vol 52.
- [64] : K.F. Khaled, M.A. Amin, Corros. Sci., 2009, vol 51, p 1964.
- [65] : L. Beaubier, I. Epelboin, J. C. Lestrade, Surface Technology, 1978, vol 4, p 237.
- [66] : M. Ehteshamzade, T. Shahrabi, M.G. Hosseini, Appl. Surf. Sci., 2006, vol 252, p 2949.
- [67] : « Etude de comportement d'un inhibiteur de corrosion à base d'amine interface acier au carbone », Mémoire master, 2013, p 34.
- [68] : MADFOUNI Samir, « Adoucissement des eaux géothermales de l'oued R'HIR étude comparative de deux types de chaux (CAO ET CA (OH)₂) », Mémoire magister, 2007, p 25.
- [69] : J. BERNARD, A. MICHEL, J. PHILIBERT, J. TALBOT. « Métallurgie générale », 2ème édition Masson, 1984, Paris, p 409 – 412.
- [70] : PASCALE BOMMERBAH, « Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques », Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2005, P13-24.
- [71] : F.MANSFELD, M.W. KENDY, W.J.LORENZ, Corrosion inhibition in neutral aerated media. J. electrochem. Soc, 1985, Vol 132, n°2.
- [72] : P.LORBEER, W.J.LORENZ, The kinetic of iron dissolution and passivation in solutions containing oxygen., Electrochimica Acta, Vol 25, 1980, p 375-381.
- [73] : F.H.KERMAN., I.FEHOSI., E.KALAMAN., I.CSERNY., L.KOVER., « The role of oxide layer formation during the corrosion inhibition of mild steel in neutral aqueous media », Electrochimica Acta, 1998, Vol 43, p 69-75.
- [74] : C.CAO, Corrosion Science, 1996, vol.38, N°12, p 2073-2082.
- [75] : KEDDAM, M., OLTRA, R., DURET-THUAL C., Contrôle et suivi de la corrosion: Tests et méthodes In NORMAND, B., PEBERE, N., RICHARD, C., WERY, M. Prévention et lutte contre la

corrosion, Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, p 445-482.

[76] : MENDIBIDE, C., « Caractérisation de revêtements PVD nanostructurés à base de nitrures de métaux de transition pour application mécanique », Thèse génie de matériaux, Lyon: INSA de Lyon, 2003, p 179.

[77] : PECH, S.R., Etude du comportement anticorrosion de revêtements amorphes base Si élaborés par dépôt chimique en phase vapeur assisté plasma, Thèse génie de matériaux, Lyon: INSA de Lyon, 2006, p 199.

[78] : ASSOULI, B., « Etude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l'alliage cuivre-zinc (60/40) en milieu neutre et alcalin », Thèse génie de matériaux, Lyon: INSA de Lyon, 2006, p 164.

[79] : MELHA. NAZAF. « Développement de nouvelles primaires anti-corrosions à base de polymères conducteurs pour la protection de l'acier contre l'agressivité des milieux aqueux chlorurés ». Mémoire de magister, Sonatrach/Institut Algérien du Pétrole, Boumerdes, 2005, p15.

[80] : E. L. DIN-STIRBU. « Comportement à la corrosion des alliages d'aluminium utilisés dans l'industrie automobile pour la fabrication de radiateur de chauffage », Thèse de doctorat. INSA de Lyon, 2005, p 46-48.

[81] : N. LEBOZEC. Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle, influence du biofilm sur les processus de corrosion. Thèse de doctorat. Paris, 2000, p 7-10.

[82] : BOUNOUGHAZ M. « Contribution à l'étude de l'influence de l'argent et du sélénium sur la passivation des anodes de cuivre durant l'électroraffinage ». Mémoire de maître de science, Ecole des gradues, Université: LAVAL, 1993, p 23-25.

[83] : H. TAKENOUTI, Evaluation de la protection contre la corrosion assurée par des revêtements organiques. In : B. Normand, N. pébère, C. Richard, M. wery, prévention et lutte contre la corrosion : une approche scientifique et technique, Lausanne, 2004, p123-145.

[84] : HAMDY A. « L'étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone X70 par quelques thiocyanates métalliques dans un milieu chloruré peu acide », Thèse de magister, 2009, p134.

[85] : NAHLÉ A. « Electrochemical studies of corrosion inhibition of a series of quaternary ammonium salts on iron in HCl solution ». Corrosion Prevention & Control, 1997, n° 44, p.99-105.

[86] : CHAOUICHE S. B., LOUNIS A., NEZZAL G., Effect of Microstructure on Corrosion Resistance of Pipeline Steel., International Journal of Microstructure and Materials Properties, 2011, 6, n° 6, p.526-542.

[87] : Maria G LIOLIOU , Calcium sulfate precipitation in the presence of water-soluble polymers, journal of colloid and interface science, 2006, vol 303, p 164-170.

ANNEXE 1

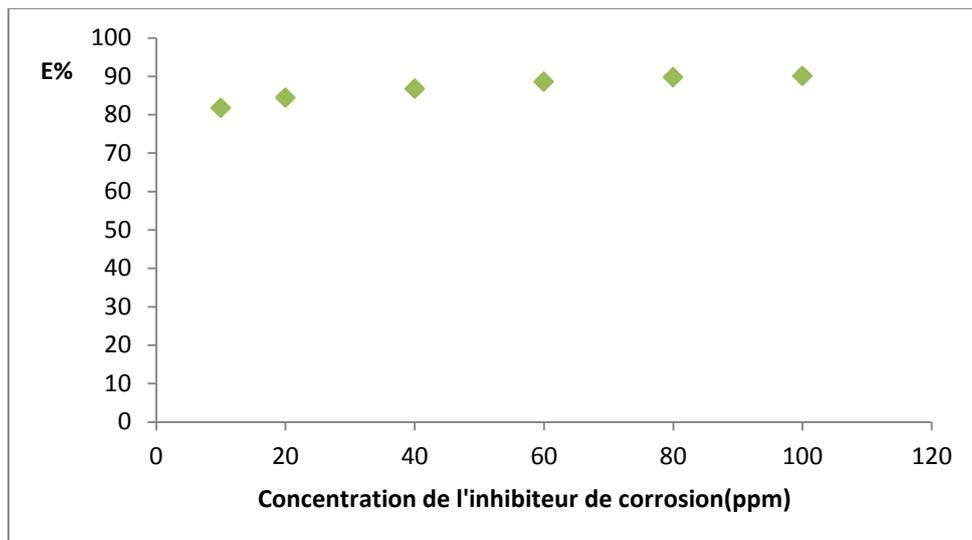


Figure V.1: Efficacité d'inhibition de la corrosion en fonction de la concentration de l'inhibiteur de corrosion (Méthode R_p)

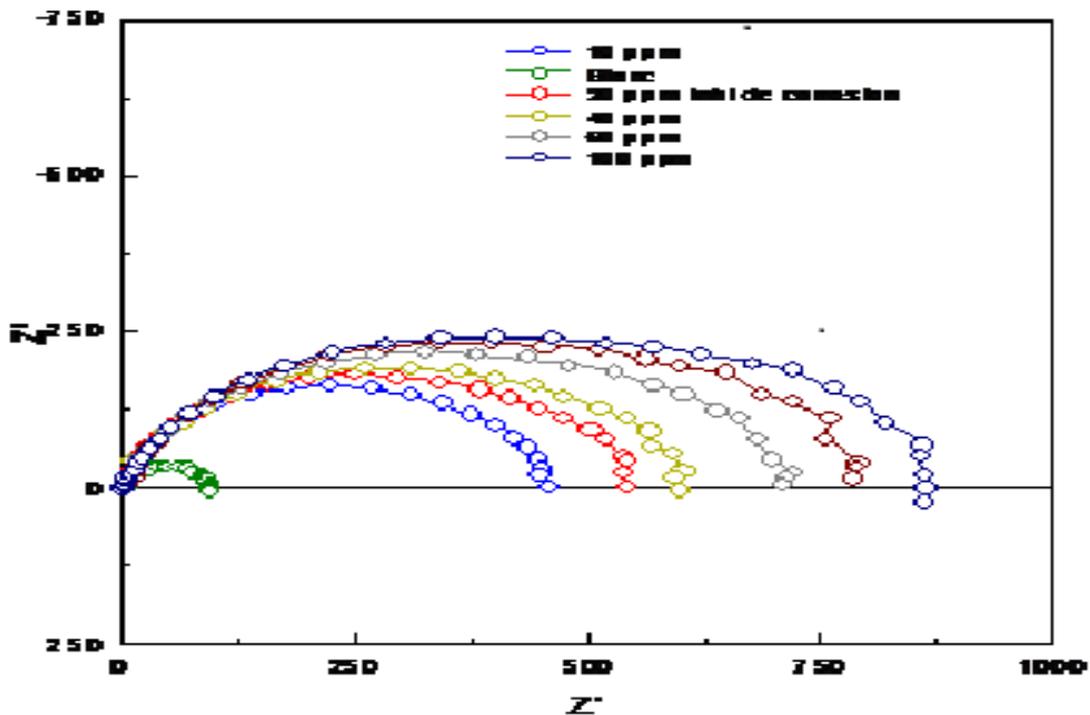


Figure V.2 : Diagrammes de Nyquist obtenus pour l'interface métal P 110/ HCl 0,1 M/inhibiteur de corrosion à différentes concentrations

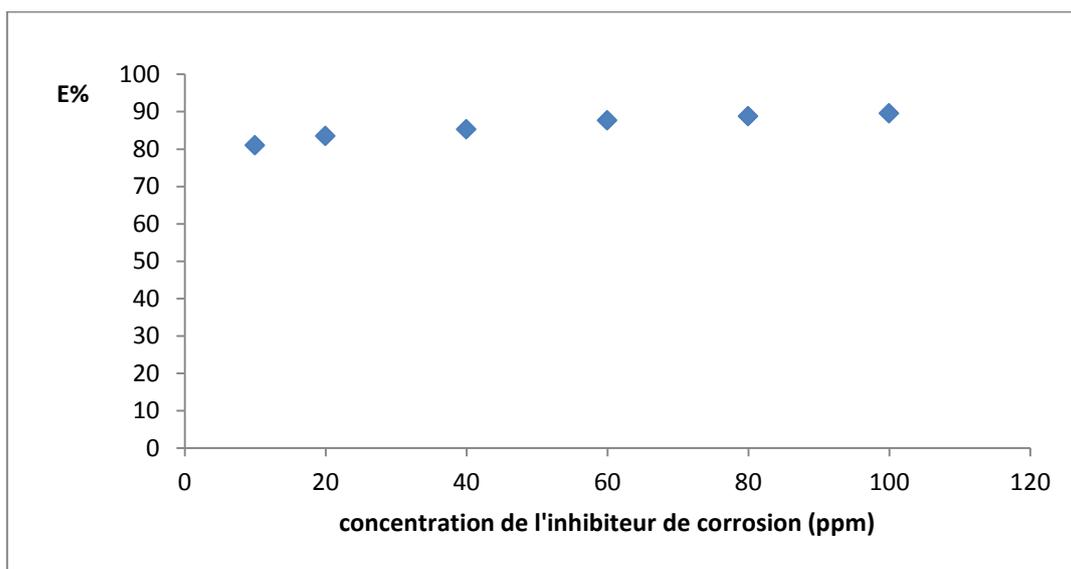


Figure V.3 : Evolution de l'efficacité d'inhibition en fonction de la concentration de l'inhibiteur de corrosion (Méthode SIE)

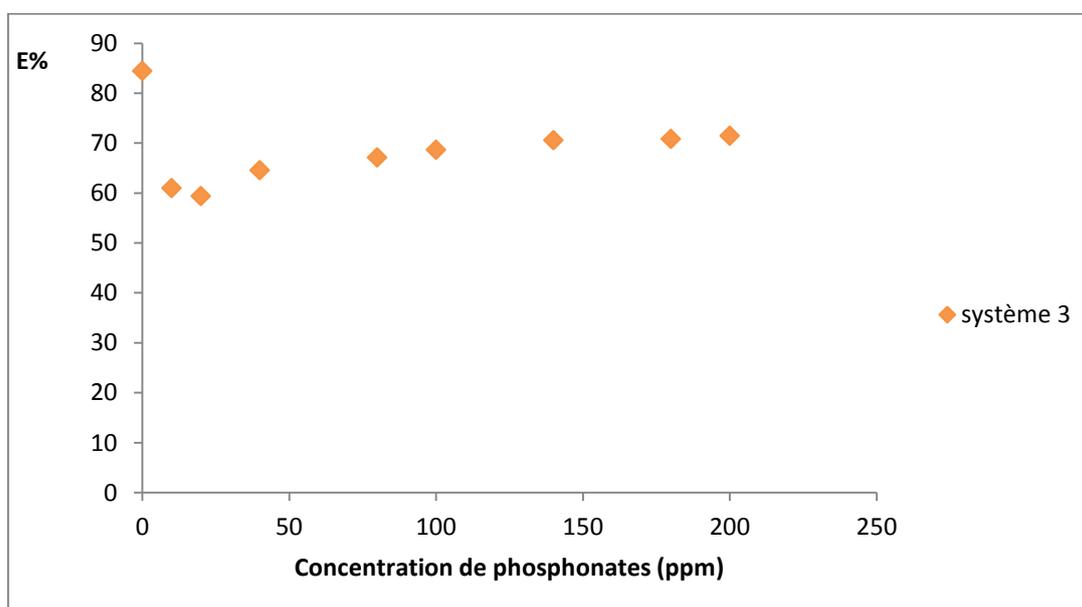


Figure V.4 : Evolution de l'efficacité d'inhibition de la corrosion à dose constante de l'inhibiteur de corrosion (20 ppm) en fonction de la concentration ajoutée de l'inhibiteur de dépôt (phosphonates) [Méthode Rp linéaire]

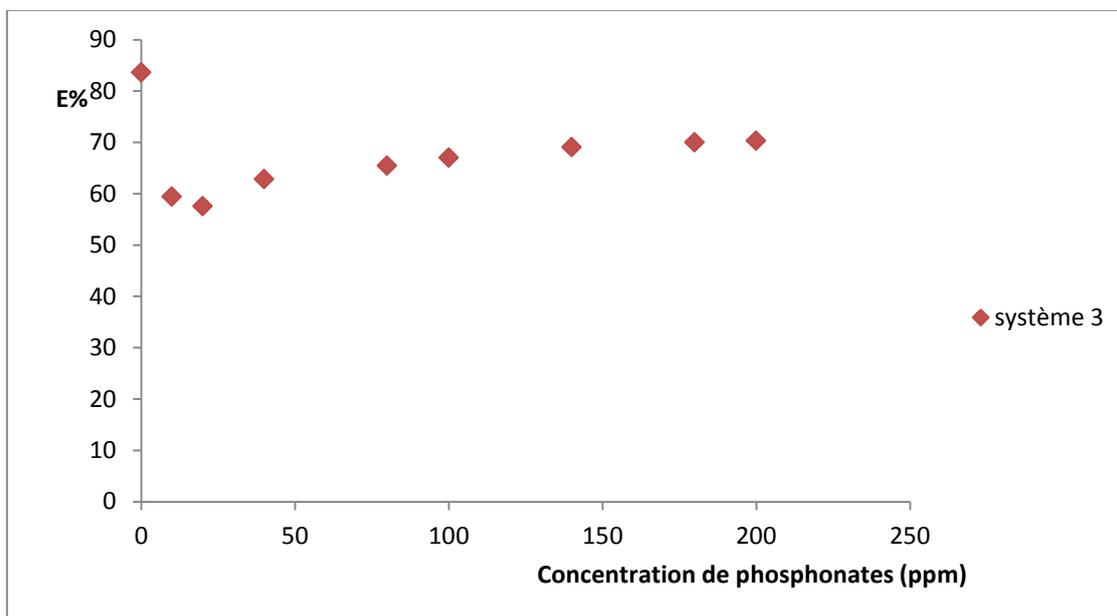


Figure V.5: Evolution de l'efficacité d'inhibition de la corrosion à dose constante de l'inhibiteur de corrosion (20 ppm) en fonction de la concentration ajoutée de l'inhibiteur de dépôt (phosphonates) [Méthode S.I.E]

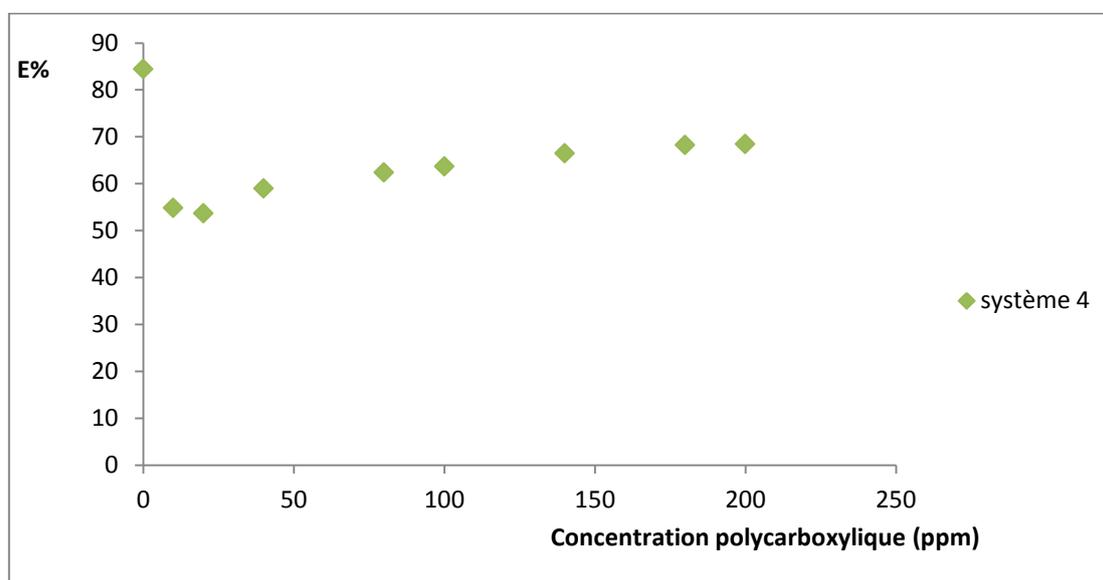


Figure V.6: Evolution de l'efficacité d'inhibition de la corrosion à dose constante de l'inhibiteur de corrosion (20 ppm) en fonction de la concentration ajoutée de l'inhibiteur de dépôt (Polycarboxylique) [Méthode Rp linéaire]

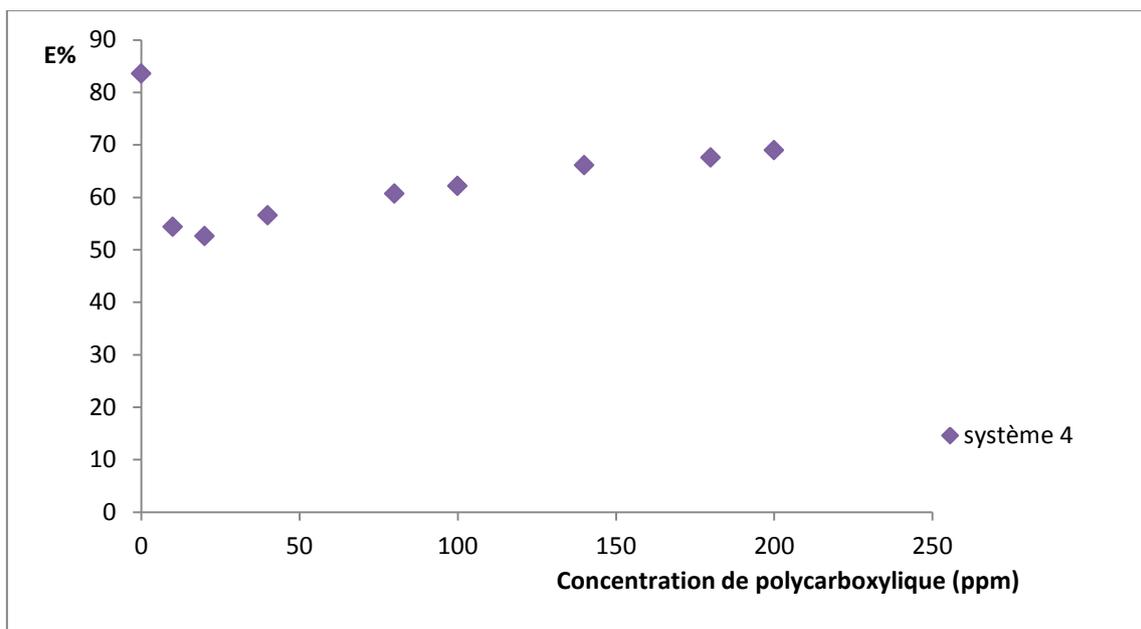


Figure V.7: Evolution de l'efficacité d'inhibition de la corrosion à dose constante de l'inhibiteur de corrosion (20 ppm) en fonction de la concentration ajoutée de l'inhibiteur de dépôt (poly-carboxylique) [Méthode S.I.E]

ANNEXE 2

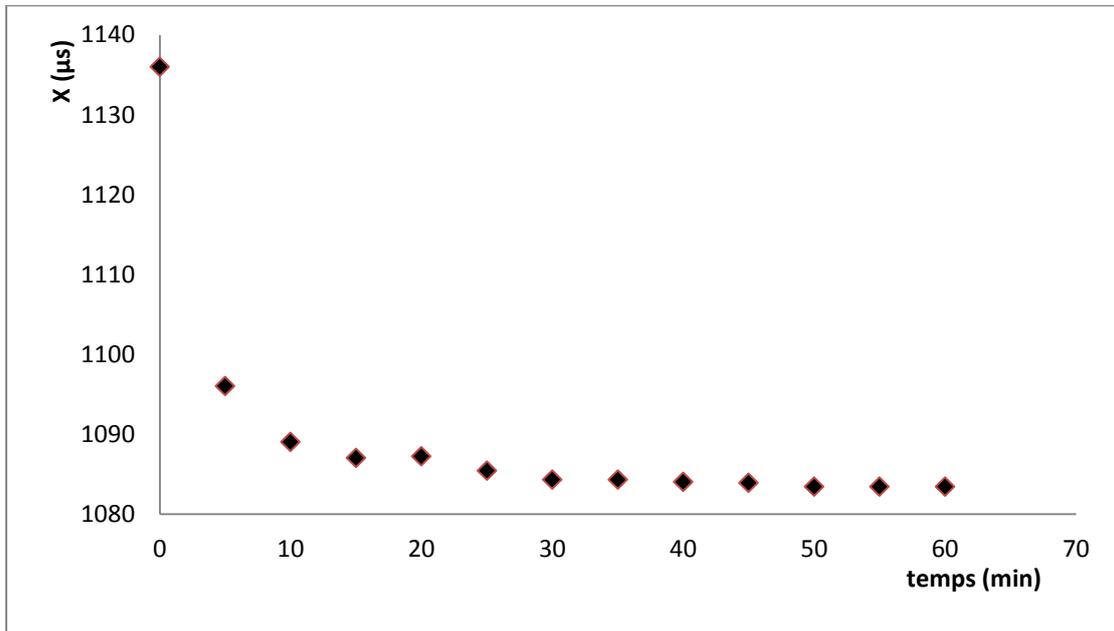


Figure VI.8 : Evolution de la conductivité spécifique de la solution à blanc.

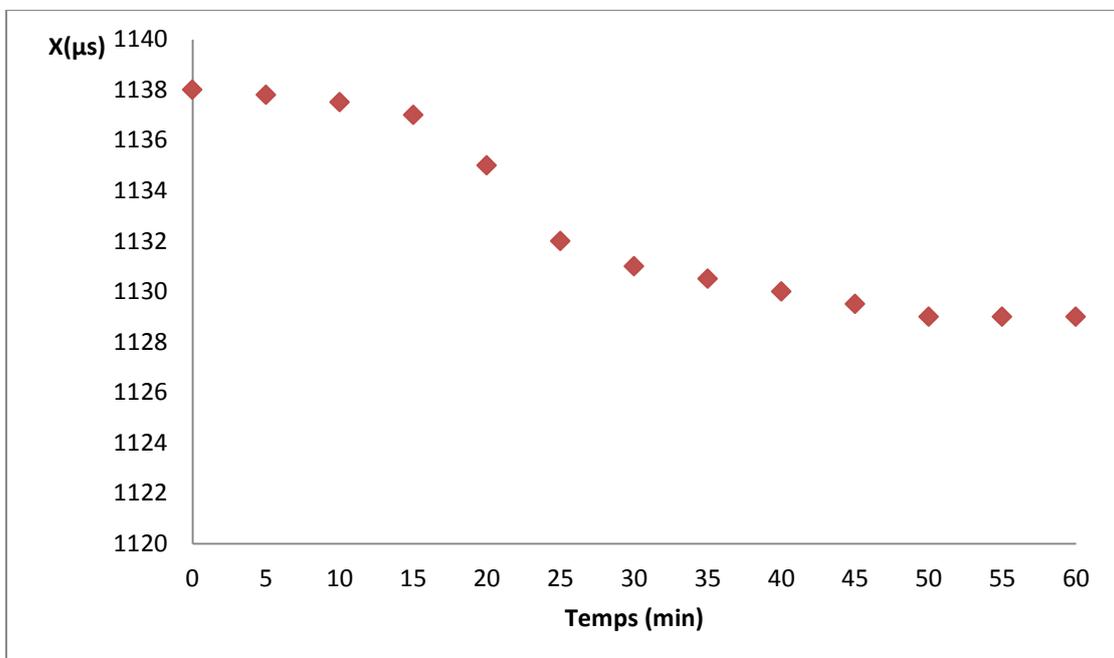


Figure VI.9 : Evolution de la conductivité spécifique de la solution en présence de 4ppm d'inhibiteur à base phosphonate.

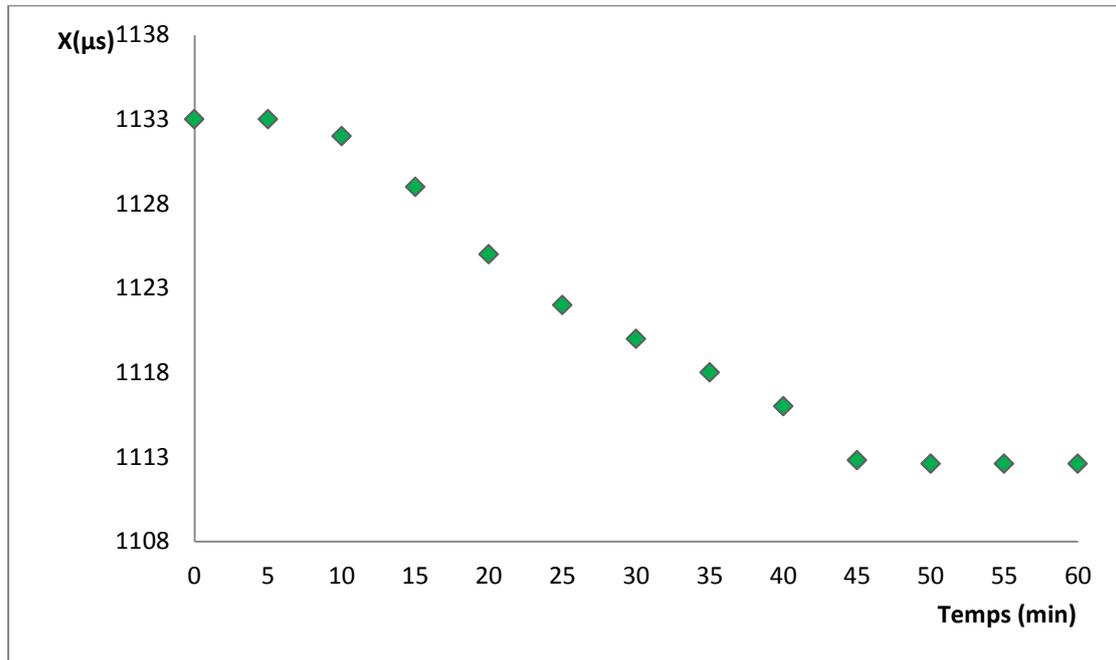


Figure VI.10: Evolution de la conductivité spécifique de la solution en présence de 2ppm polycarboxylique.

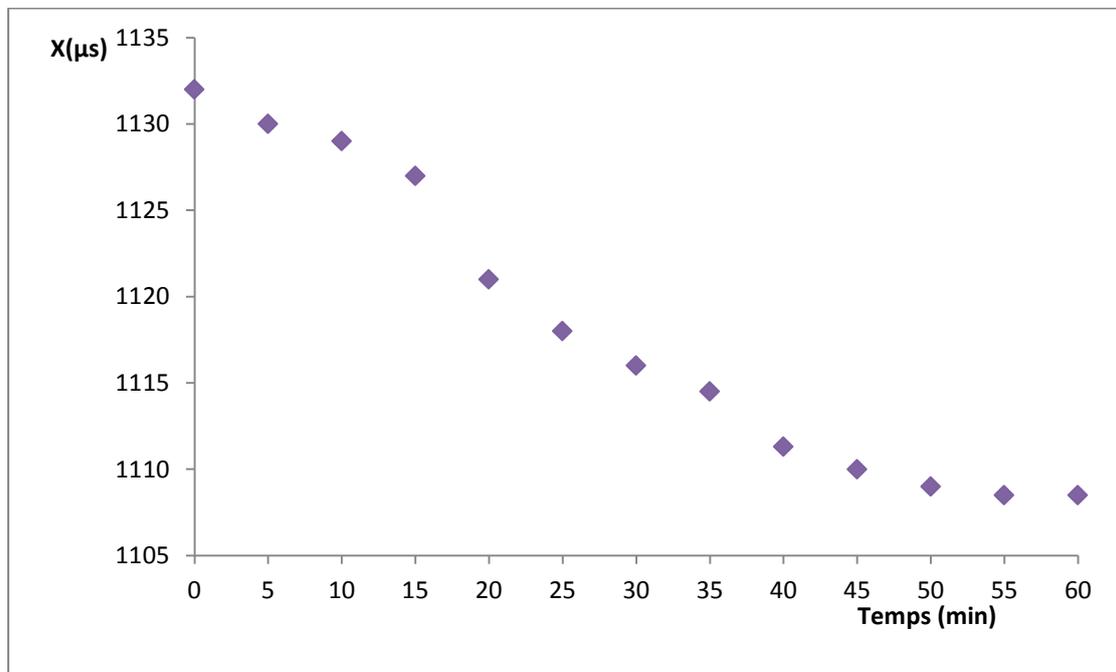


Figure VI.11 : Evolution de la conductivité spécifique de la solution en présence 4ppm phosphonate et 20ppm de l'inhibiteur de corrosion.

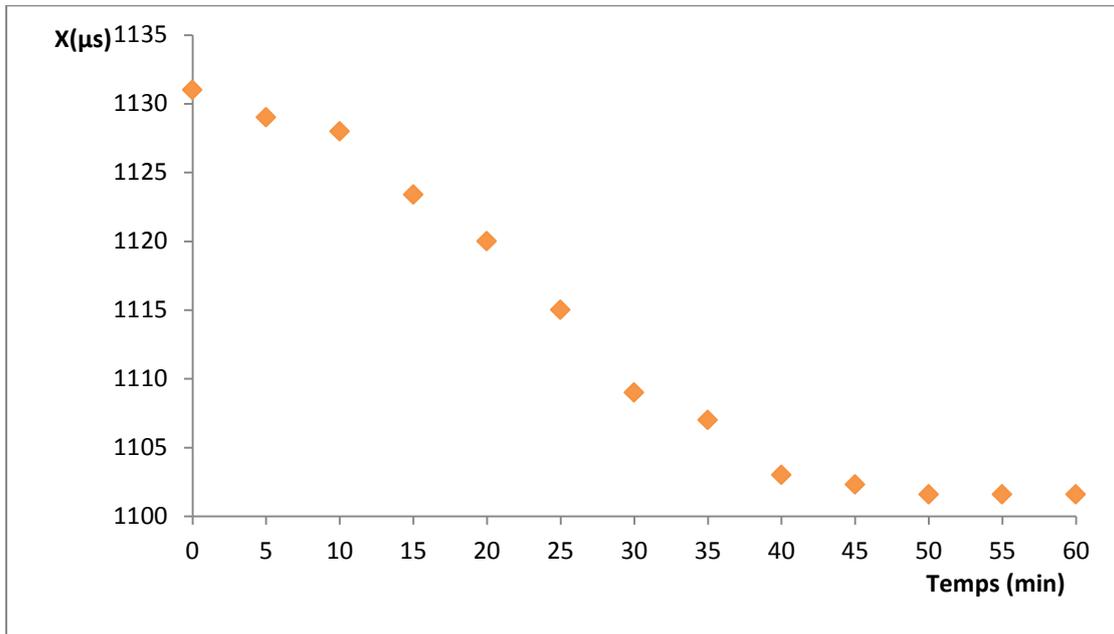


Figure VI.12 : Evolution de la conductivité spécifique de la solution avec inhibiteur 2ppm polycarboxylique et en présence de 20ppm de l'inhibiteur de corrosion.

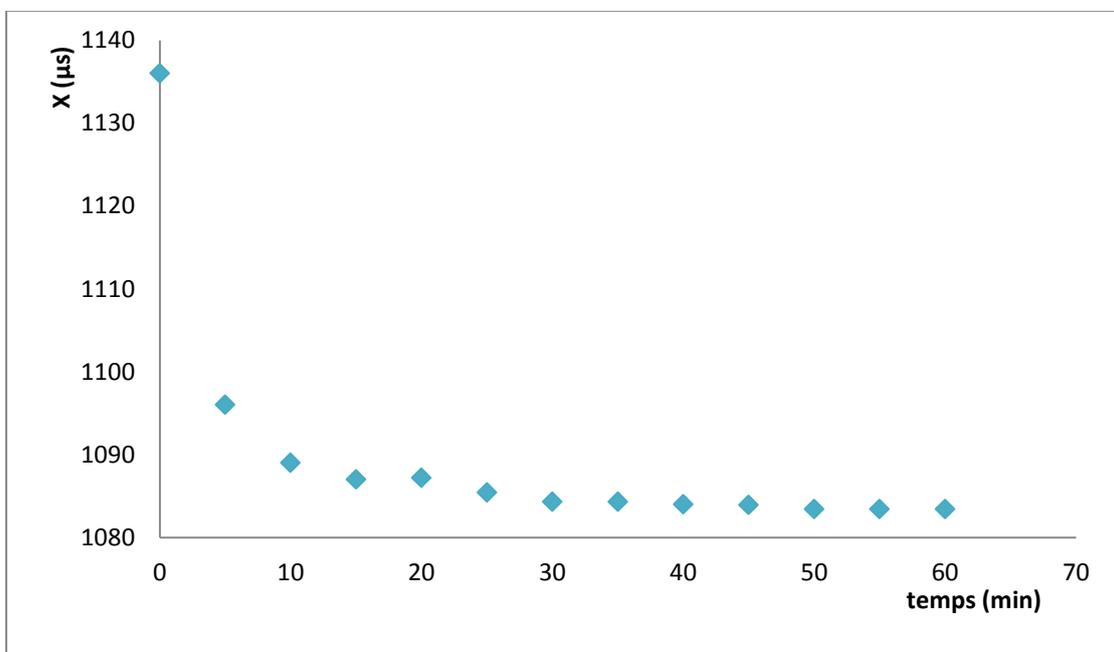


Figure VI.13 : Evolution de la conductivité spécifique de la solution en présence de 20ppm inhibiteur de corrosion.

