

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE 20 AOUT 1955- SKIKDA



Faculté des sciences

Département de Chimie

Mémoire de Master

Filière : Chimie

Spécialité : Electrochimie et Corrosion

Réalisé par :

Hamoud Abdelhalim

Laouar Zineddine

Thème

Contribution à l'étude de corrosion d'un échangeur de chaleur 100-E-115A/B (unité topping RA2K).

Jury composé de :

Président

M^{me} : Z. Houïène

MCA

Univ. 20 Aout 1955

Examinatrice

M^{me} : M. Rameche

MAA

Univ. 20 Aout 1955

Encadrante

M^{me} : H. Boughazi

MAA

Univ. 20 Aout 1955

Année universitaire :2021- 2022

Dédicace



Grâce à Allah, ce mémoire a été réalisé.

C'est avec une très grande joie que je dédie ce travail :

*À mes très chers parents qui m'ont donné la vie,
l'espoir, l'amour et m'ont soutenu durant mes études.*

*Que Allah m'aide à leur rendre un peu de tout ce
qu'ils ont fait pour moi.*

*- À tous ceux qui m'ont encouragé pendant les moments les
plus difficiles.*

*À ma femme rania ikram qui m'a aidé vraiment pour continuer ce
travail. Et je la remercie pour sa patience.*

- À tous mes très chers frères.

- À ma grande mère houria.

- À toute ma famille: HAMOUD et BELOUAHEM.

- À tous mes amis : zinou ; mamine ; hamza ; raouf ; anes.

- À tous ceux que j'aime et respecte.

HAMOUD ABD ELHALIM.



Dédicace

Je dédie ce modeste travail au symbole d'affection et d'amour « **ma mère** » que Dieu la protège.

A toi **mon père**, l' 'homme que j'aime et je le respecte .Il le plus cher au monde.

A ma sœur : *halla wafa hiba*

A ma chère ante Dr Zohra qui nous aide avec ses conseils et ses prières, je te respecte et que Dieu te protège nchALLAH.

A toute ma famille.

A toutes mes amies et mes collègues de travail

A mon binôme de ce travail : *Halim*

A mon encadreur : *Dr boughazi hind* qui nous aide beaucoup

A mes proches collègues : *Abderraouf, Mamine, hamza, Anes*

A mon cher ami *ahmed sayoud*

A TOUTE MA PROMOTION D'ELECTROCHIMIE ET CORROSION DE L'ANNEE
2021/2022.

A tous ceux que j'aime

Et à tous ceux qui m'aiment

ZINOU

REMERCIEMENTS

Premièrement, je remercie **ALLAH** le tout puissant de m'avoir accordé la volonté et le courage pour réaliser mon mémoire.

Le grand merci à mon encadreur Dr. **Hind boughazi** pour sa gentillesse et sa grande générosité envers moi durant toute la période de la réalisation de mon mémoire, pour ses nombreux conseils ainsi que pour son soutien moral qui m'a permis d'arriver à ces résultats.

Je lui suis très reconnaissant de m'avoir fait confiance tout au long de ce travail

(Que dieu vous protège in^{ch}ALLAH)

Je tiens à manifester mes sincères remerciements A Monsieur le Professeur **Kamel BELMOKRE** et Dr **Benachour** (chef de département chimie) pour avoir accepté ce travail et de m'avoir donné la chance d'enrichir mes connaissances et d'acquérir plus d'expérience en ce domaine de recherche. Ses conseils m'ont été très précieux pour mener à bien ce travail. L'expérience d'avoir travaillé avec lui m'a été très enrichissante.

Mes remerciements vont également à Monsieur **berrahal said** pour le suivi continué tout le long de la réalisation de ce mémoire, pour tout le savoir qu'ils ont pu me transmettre, et n'ont pas cessés de me donner ses conseils et remarques.

Je remercie Meme **Houiène** pour m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

Je souhaite également Meme **Ramache** remercié d'avoir accepté d'être l'examineur de ce modeste travail.

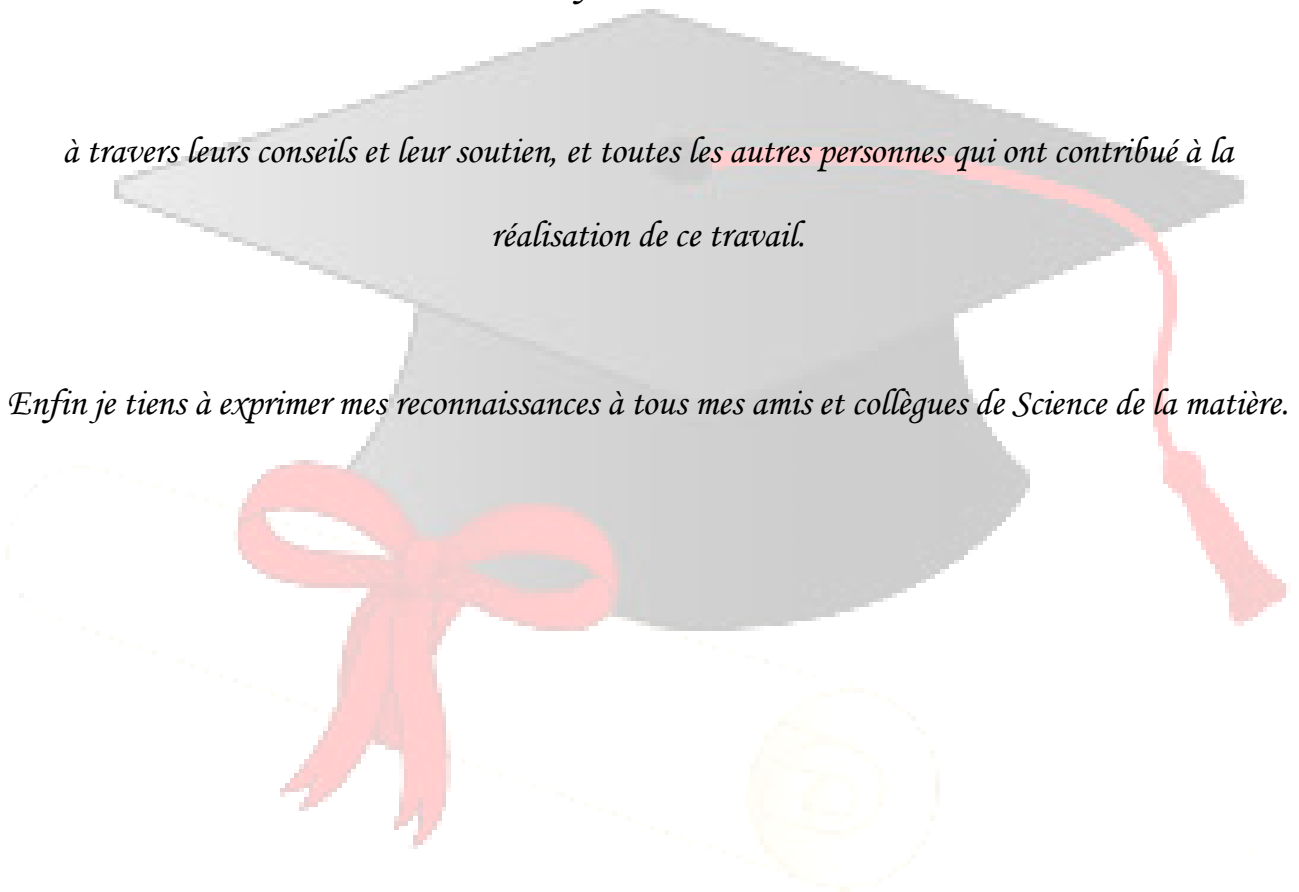
Je tiens à remercier vivement mes collègues Hamza ; Anes et Mamine pour toutes ces conseils, et à toutes les personnes qui nous ont aidé à élaborer et réaliser ce mémoire et spécifiquement les ingénieurs de laboratoire : Mes dames (s) ; Noura, Kḥawla, et Samira. Ainsi les ingénieurs de laboratoire de l'université de skikḥda

Je remercie tous ceux qui nous ont aidés, de près ou de loin, à accomplir ce travail.

Mes remerciements vont aussi à tous les enseignants du Filière de Chimie qui ont attribué à ma formation.

à travers leurs conseils et leur soutien, et toutes les autres personnes qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Enfin je tiens à exprimer mes reconnaissances à tous mes amis et collègues de Science de la matière.



Liste des figures

Chapitre I : Corrosion et Moyens de protection

FigI.1:	Risques due à la corrosion.	3
Fig I.2:	Corrosion électrochimique.	6
FigI.3:	Corrosion sèche.	6
FigI.4:	Corrosion bactérienne d'un circuit d'eau.	8
FigI.5:	La corrosion uniforme d'une chicane en acier.	8
FigI.6:	La corrosion localisée.	9
FigI.7:	La corrosion galvanique.	9
FigI.8:	La corrosion par piqûres.	10
FigI.9:	La corrosion par crevasses d'un acier allié sous un joint.	11
FigI.10:	La corrosion inter-granulaire.	11
FigI.11:	La corrosion par Érosion.	12
FigI.12:	Corrosion sous contrainte par la soude d'un collecteur de vapeur en acier carbone.	13
FigI.13:	La corrosion sélective des tubes d'échangeurs..	14
FigI.14:	Influence du pH sur la vitesse de corrosion.	15
FigI.15:	Diagramme potentiel-pH simplifié du Fer.	16
FigI.16:	Influence de l'oxygène à la vitesse de corrosion.	17
FigI.17:	Effet de la concentration d'O ₂ dissous sur la corrosion à différentes température.	17
FigI.18:	Influence des sels dessous sur le taux de corrosion.	18
FigI.19:	Influence des éléments d'addition dans les aciers sur l'allure des courbes potentio-cinétiques.	19
FigI.20:	Prévention par la forme du récipient.	21
FigI.21:	Réduction des contraintes locales dans une tête de vis.	21
FigI.22:	Diminution des risques de corrosion-érosion et de corrosion-cavitation.	22
FigI.23:	Protection contre la corrosion galvanique.	22
FigI.24:	Corrosion en présence de revêtements métalliques plus nobles (a), et moins nobles (b) que le substrat.	25

FigI.25:	Mécanisme de la corrosion galvanique.	26
FigI.26:	Schéma de protection cathodique d'un réservoir par courant imposé.	27
FigI.27:	Schéma de protection cathodique d'une canalisation enterrée par anodes sacrificielles.	27

Chapitre II : Technologie des échangeurs de chaleurs.

Fig II.1:	Un Échangeur de chaleur.	28
Fig II.2:	Exemple d'un faisceau tubulaire.	31
Fig II.3:	La calandre.	31
Fig II.4:	Une boîte de distribution.	32
Fig II.5:	Principe de l'échangeur tubulaire.	32
Fig II.6:	Une boîte de retour.	33
Fig II.7:	Chicane de la calandre.	33
Fig II.8:	Chicane longitudinales de la calandre.	34
Fig II.9:	Différents combinaisons des échangeurs tubulaires selon TEMA.	35
Fig II.10:	Échangeur à plaque tubulaire fixe.	36
Fig II.11:	Échangeur à tête flottante.	36
Fig II.12:	différent partie d'un échangeur à tube en "U".	37
Fig II.13:	Bouchage des Tubes d'échangeur dû à l'encrassement.	38
Fig II.14:	Développement de phénomène de l'encrassement.	38
Fig II.15:	Emplacement de l'échangeur 100-E-115A/B dans l'unité 100.	41
Fig II.16:	L'échangeur 100-E-115A/B.	42
Fig II.17:	Classement de l'échangeur 100-E-115 A/B selon le code Américain TEMA.	42

Chapitre III : Matériaux, conditions et techniques expérimentales.

Fig III.1:	Courbes types potentiel/temps d'immersion : $E=f(t)$.	50
------------	--	----

Fig III.2:	Schéma de montage permettant l'enregistrement du potentiel de corrosion d'un alliage.	50
Fig III.3:	Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.	52
Fig III.4:	Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent.	54
Fig III.5:	Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent.	55
Fig III.6:	Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie est le processus limitant la corrosion et circuit électrique équivalent.	56
Fig III.7:	Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode poreuse et circuit électrique équivalent.	56
Fig III.8:	Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent.	57
Fig III.9:	Electrode de travail.	59
Fig III.10:	Schéma de suivi du chlorure pendant six jours le mois du Mai.	62
Fig III. 11:	Schéma du montage pour les essais électrochimiques.	64
Fig III.12:	Photographie du dispositif expérimental des essais électrochimiques.	65

Chapitre IV : Résultats et discussion

Fig IV.1:	Courbe de polarisation de l'acier au carbone A179M dans l'eau de refroidissement, eau industrielle, naphta.	66
Fig IV.2:	Représentation en mode Nyquist de l'impédance électrochimique de l'acier A179M dans les trois milieux.	68
Fig IV.3:	.Circuit électrique équivalent proposé pour les spectres d'impédance.	69
Fig IV.4:	Effet de l'agitation sur les courbes de polarisation de l'acier au carbone A179M dans l'eau de refroidissement.	71
Fig IV.5:	Effet de l'agitation sur la représentation en mode Nyquist de	72

	l'impédance électrochimique de l'acier A179M dans l'eau de refroidissement.	
Fig IV.6:	Effet de l'agitation sur les courbes de polarisation de l'acier au carbone A179M dans l'eau industrielle.	74
Fig IV.7:	Effet d'agitation sur la représentation en mode Nyquist de l'impédance électrochimique de l'acier A179M dans l'eau industrielle.	75
Fig IV.8:	Effet de la température sur les Courbes de polarisation de l'acier au carbone A179M dans l'eau de refroidissement.	77
Fig IV.9:	Effet de la température sur la représentation en mode Nyquist de l'impédance électrochimique de l'acier A179M dans l'eau de refroidissement.	78
Fig IV.10:	L'effet de la température sur les Courbes de polarisation de l'acier au carbone A179M dans l'eau industrielle.	80
Fig IV.11:	Effet de la température sur la représentation en mode Nyquist de l'impédance électrochimique de l'acier A179M dans l'eau industrielle.	81

Liste des tableaux

Chapitre II : Technologie des échangeurs de chaleurs

Tableau II.1 :	Paramètres de service de l'échangeur E-115A/B (design).	43
Tableau II.2 :	Paramètres de service de l'échangeur E-115A/B (actuels).	43
Tableau II.3 :	Exigences et Spécification d'eau de refroidissement.	47

Chapitre III : Matériaux, conditions et techniques expérimentale

Tableau III.1 :	Composition chimique de l'acier au carbone A179M.	58
Tableau III.2 :	Exigences et Spécification d'eau de refroidissement.	60
Tableau III.3 :	L'analyse chimique de l'eau de refroidissement.	60
Tableau III.4 :	Exigences et Spécification d'eau industrielle.	61
Tableau III.5 :	L'analyse chimique de l'eau industrielle.	61
Tableau III.6 :	Analyse de Teneur en eau dans le naphta.	63
Tableau III.7 :	Composition chimique du naphta.	63

Chapitre IV : Résultats et discussion

Tableau IV.1 :	Valeurs des grandeurs électrochimiques de l'acier au carbone A179M dans l'eau de refroidissement, eau industrielle, naphta.	67
Tableau IV.2 :	Caractéristiques électriques relevées à partir des diagrammes d'impédance électrochimique dans les trois milieux.	69
Tableau IV.3 :	Effet de l'agitation sur les grandeurs électrochimiques de l'acier au carbone A179M dans l'eau de refroidissement.	71
Tableau IV.4 :	Caractéristiques électriques relevées à partir des diagrammes d'impédance électrochimique dans l'eau de refroidissement.	73
Tableau IV.5 :	Effet de l'agitation sur les grandeurs électrochimiques de l'acier au carbone A179M dans l'eau industrielle.	74
Tableau IV.6 :	Caractéristiques électriques relevées à partir des diagrammes d'impédance électrochimique dans l'eau industrielle.	76

Tableau IV.7 :	Effet de la température sur les grandeurs électrochimiques de l'acier au carbone A179M dans l'eau de refroidissement.	77
Tableau IV.8 :	Caractéristiques électriques relevées à partir des diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier A179M dans l'eau de refroidissement.	79
Tableau IV.9 :	Effet de la température sur les grandeurs électrochimiques de l'acier au carbone A179M dans l'eau industrielle.	80
Tableau IV.10:	Caractéristiques électriques relevées à partir des diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier A179M dans l'eau industrielle.	82

Symboles et abréviations

CW	Cooler Water (eau de refroidissement)
Cr	Chrome
Mo	Molybdène
N	Azote
C	Carbone
Si	Silicium
Mn	Manganèse
P	Phosphore
S	Soufre
Ni	Nickel
Zn	Zinc
m	Mètre
μ	Micro
Ω	Ohm
SO_4^{2-}	Sulfate
H_2	Hydrogène
H_2SO_4	Acide sulfurique
mm	millimètre
g	Gramme
mg	Milligramme
Al	Aluminium
Cm	Centimètre
H_2O	Molécule d'eau
pH	Potentiel d'hydrogène
h_r	Humidité relative
OH^-	Ion hydroxyde
Cl^-	Ion chlorure
e^-	Electron
Fe	Fer
Fe^{+2}	Ion ferreux
Fe^{+3}	Ion ferrique
Na_2SO_4	Sulfate de sodium

KI	Iodure de potasium
NaCl	Chlorure de sodium
FeCl ₂	Di chlorure de fer
MnCl ₂	Chlorure de manganèse
O ₂	Oxygène
Fe ₃ O ₄	Magnétite
Fe(OH) ₃	Hydroxyde ferrique
TEMA	Tubular Exchangers Manufacturers Association
ENACT	Entreprise nationale d'agrèage et controle technique
HP	Haute pression
E ⁰	Potentiel standard
n	Nombre d'électrons
R	Constante des gaz parfaits
F	Nombre de Faraday
T	Température
E	Potentiel
ΔE	Différence de potentiel
i _{corr}	Densité de courant de corrosion
Ag /AgCl	Electrode de référence Argent /chlorure d'argent
E _{corr}	Potentiel de corrosion
V	Volt
A	Ampère
Log	Logarithme décimal
mV	Millivolt
min	Minute
V _{corr}	Vitesse de corrosion
t	Temps
F	Constante de Faraday
ρ	Densité du métal
n	Valence
T	Température
°C	Degré Celsius
M	Métal

Mn ⁺	Ion métallique
OX	Oxydant
Réd	Réducteur
R _p	Résistance de polarisation
f	Fréquence
Z	Impédance
Z _i	Partie imaginaire de l'impédance électrochimique
Z _r	Partie réelle de l'impédance électrochimique
I _F	Courant faradique
I _c	Courant capacitif
R _e	Résistance d'électrolyte
R _t	Résistance de transfert de charge
C _d	Capacité de la double couche
CPE	Constant phase element
W	Impédance de Warburg
Hz	Hertz
HF	Haute fréquence
BF	Basse fréquence
β _a et β _c	Pentes de Tafel anodique et cathodique.
HA	Haute adhérence

Table des matières

Liste des figures

Liste des tableaux

Symboles et abréviations

Introduction générale 1

Première partie : Revue bibliographique

Chapitre I : Corrosion et Moyens de protection

I.1. Introduction.	3
I.2. Définition.	3
I.3. Aspect économique de la corrosion.	3
I.4. Processus de la corrosion.	4
I.4.1. Corrosion humide.	4
I.4.2. Corrosion sèche.	6
I.4.3. Corrosion bactérienne (corrosion biochimique).	7
I.5. Différents types de la corrosion.	8
I.5.1. Corrosion généralisé (corrosion uniforme).	8
I.5.2. La corrosion localisée.	9
I.5.3. Corrosion galvanique.	9
I.5.4. La corrosion par piqûres.	10
I.5.5. Corrosion par crevasses	10
I.5.6. Corrosion inter-granulaire	11
I.5.7. Corrosion - Erosion	12
I.5.8. Corrosion sous contrainte	12
I.5.9. Corrosion sélective	14
I.6. Paramètres influant sur la Corrosion du fer et ses alliages.	14
I.6.1. Influence du Ph.	15
I.6.2. Influence de la concentration en oxygène	16
I.6.3. Influence de la température.	17
I.6.4. Influence des sels dissous.	18

I.6.5. Influence de la composition chimique des alliages.	18
I.6.5. Influence de l'écoulement.	20
I.7. Mesure préventive contre la corrosion.	20
I.7.1. Prévention par une forme adaptée des pièces.	20
I.7.1.1. Corrosion en zone humide.	21
I.7.1.2. Contraintes.	21
I.7.1.3. Écoulement des fluides.	21
I.7.1.4. Contact entre matériaux différents.	22
I.7.2. Prévention par le choix du matériau.	23
I.7.3. Prévention par l'ajout des inhibiteurs de corrosion.	23
I.7.3.1. Inhibiteurs d'adsorption.	23
I.7.3.2. Poisons contrôlant le dégagement cathodique.	23
I.7.3.3. Suppresseurs d'oxygène.	24
I.7.3.4. Inhibiteurs oxydants.	24
I.7.4. Utilisation de revêtements « protection passive ».	24
I.7.4.1. Protection par revêtements métalliques.	24
I.7.4.2. Protection par revêtements organiques.	25
I.7.5. Protection électrochimique.	25
I.7.5.1. La protection cathodique .	26

Chapitre II : Technologie des échangeurs de chaleurs.

II.1. Introduction.	28
II.2. Généralités sur les échangeurs de chaleur.	28
II.2.1 Définition.	28
II.3. Nomenclature des Échangeurs de chaleur.	29
II.3.1. La fonction réfrigération.	29
II.3.2. La fonction réchauffage.	29
II.3.3. La fonction condensation	30
II.3.4. La fonction vaporisation.	30
II.4. Les différents types d'échangeurs installés à la Raffinerie RA2K	30
II.4.1. Les échangeurs tubulaires	30

II.4.1.1. Les échangeurs tubulaires à faisceau et calandre	31
II.5. Problème de fonctionnements.	37
II.5.1. L'encrassement	37
II.5.1.1. L'effet de l'encrassement dans l'industrie pétrolière.	38
II.5.1.2. Types d'encrassements.	39
II.5.1.3. Prévention de l'Encrassement.	39
II.5.2. Corrosion	39
II.5.3. Vibrations	40
II.6. L'échangeur 100-E-115A/B.	40
II.6.1 Description et rôle de l'échangeur E-115A/B	41
II.6.2. Description et nomenclature de l'équipement selon le standard TEMA (Tubular Exchangers Manufacturers Association).	42
II.6.3. Paramètres de fonctionnement.	43
II.6.4. Historique de l'équipement.	43
II.6.5. Les causes de mauvais fonctionnement du refroidisseur	46
II.6.5.1. L'eau de refroidissement	46
II.6.5.2. Type de matériau utilisé dans l'échangeur E115 A/B	47
II.6.5.2.1. Acier au carbone A-179M	47
II.6.5.2.2. Conditions de fonctionnement facteurs de de l'échangeur.	48
II.7. Conclusion	48

Deuxième partie : Etude expérimentale

Chapitre III : Matériaux, conditions et techniques expérimentales

III.1. Introduction.	49
III.2. Méthodes expérimentales.	49
III.2.1. Techniques électrochimiques.	49
III.2.1.1. Techniques stationnaires.	49
III.2.1.1.1. Mesure du potentiel d'abandon.	49
III.2.1.1.2. Courbes de polarisation.	51
III.2.1.2. Technique transitoire (La spectroscopie d'impédance électrochimique).	52
III.2.1.2.1. Principe de phénomènes.	53

III.2.1.2.2	Interprétation des diagrammes de Nyquist.	53
III.3.	Conditions expérimentales.	57
III.3.1.	Matériaux utilisés.	58
III.3.1.1.	Composition chimique.	58
III.3.1.2.	Préparation des électrodes de travail.	58
III.3.2.	Milieu d'étude.	59
III.3.2.1.	Analyse chimique de l'eau de Refroidissement.	59
III.3.2.2.	Analyse chimique de l'eau industrielle.	61
III.3.2.3.	Analyse du naphta.	62
III.3.2. 3.	L'inhibiteur de corrosion.	63
III.3.3.	Montage expérimental.	63
III.3.4.	Conditions d'essai.	65

Chapitre IV : Résultats et discussion

IV.1. Effet de la nature des milieux sur la corrosion de l'acier A179M.	66
IV.1.1. Courbe de polarisation potentiodynamique	66
IV.1.2. Tracé de diagramme d'impédance électrochimique	68
IV.1.3. Circuit équivalent	69
IV.2. Influence des différents paramètres sur le comportement d'acier au carbone A179M.	70
IV.2.1. Effet d'agitation.	70
IV.2.1.1. Effet de l'agitation dans l'eau de refroidissement.	70
IV.2.1.1.1. Courbe de polarisation potentiodynamique $\log(i) = f(E)$.	70
IV.2.1.1.2. Diagramme d'impédance électrochimique.	72
IV.2.1.2. Effet de l'agitation dans l'eau industrielle.	73
IV.2.1.2.1. Courbe de polarisation potentiodynamique $\log i = f(E)$.	73
IV.2.1.2.2. Diagramme d'impédance électrochimique.	75
IV.2.2. Effet de la température	76
IV.2.2.1. Effet de la température dans l'eau de refroidissement	76
IV.2.2.1.1. Courbe de polarisation potentiodynamique $\log i = f(E)$	77
IV.2.2.1.2. Diagramme d'impédance électrochimique	78
IV.2.2.2. Effet de la température dans l'eau industrielle	79
IV.2.2.2.1. Courbe de polarisation potentiodynamique $\log i = f(E)$	79
IV.2.2.2.2. Diagramme d'impédance électrochimique	80
IV.3. Calcul de l'efficacité inhibitrice.	80
IV.3.1. Sous l'effet de l'agitation.	82
IV.3.2. Sous l'effet de la température	83
 Conclusion générale	 84
Références bibliographiques	

Introduction générale

Au cours du quart de siècle passé, l'importance des échangeurs de chaleur a augmenté énormément à cause du rôle très important qu'elles jouent pour la conservation et la récupération de l'énergie.

Dans les sociétés industrielles, l'échangeur de chaleur est un élément essentiel de toute politique de maîtrise de l'énergie. Une grande part (90%) de l'énergie thermique Utilisé dans les procédés industriels, transite au moins une fois par un échangeur de chaleur. On utilise principalement dans les secteurs de l'industrie (chimie, pétrochimie, sidérurgie, agro-alimentaire, production d'énergie,..) du transport (automobile, aéronautique), et aussi dans le secteur résiduel et tertiaire (chauffage, climatisation).

Lors de l'exploitation des échangeurs plusieurs problèmes de fonctionnement sont rencontrés comme l'encrassement, la corrosion, et les vibrations. En service, les matériaux sont souvent en contact avec un milieu agressif liquide ou gazeux, donc le phénomène de corrosion est un problème de surface ou plus précisément d'interface, qui entraîne une destruction des métaux métalliques.

Dans les systèmes de refroidissements, la corrosion entraîne deux problèmes fondamentaux ; le premier est la panne de l'équipement avec le cout de remplacement qui s'ensuit, ainsi que le temps d'arrêt de l'installation. Le second problème est la diminution du rendement de l'installation provoquée par une perte de l'efficacité du transfert thermique, provenant de l'encrassement de l'échangeur de à cause de l'accumulation des produits de corrosion.

Le processus de corrosion des condenseurs précontraint est un processus de corrosion des aciers par l'eau de refroidissement (CW); dont la concentration des sels dissous dans l'eau saturée d'air (présence d'oxygène), la température de service, le niveau du pH, et la vitesse d'écoulement de l'eau de refroidissement favorise la vitesse de corrosion ; cette dernière la peut aller jusqu'à la rupture du métal.

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à l'étude de l'efficacité d'un inhibiteur 3Dt222 ajouté à l'eau industrielle pour protéger la surface interne des tubes d'échangeur 100E115A/B utilisé pour refroidir le Naphta sortant de la colonne de distillation.

En effet, une inspection visuelle sur site effectuée sur place des sites des tronçons endommagés a montré une détérioration des tubes d'échangeur 100E115A/B du à la corrosion (Figure 1) :



Figure 1 : Photographie de l'échangeur 100E115A/B

Dans ce sens, nous avons étudié une série d'essais, en vérifiant l'efficacité de l'inhibiteur 3Dt222 ajouté sous conditions de fonctionnement de notre échangeur endommagé.

Ce mémoire est divisé de la manière suivante :

- Dans le premier chapitre : nous avons présenté la corrosion et moyen de protection
- La technologie des échangeurs de chaleur dans le deuxième chapitre.
- Le troisième chapitre décrit les conditions expérimentales et définit la nature du matériau étudié et les milieux utilisés ainsi que les techniques expérimentales d'étude.
- Nous exposons les résultats et leurs interprétations dans le quatrième chapitre.

Etude bibliographique

Chapitre I

Corrosion et Moyens de protection

I.1. Introduction

Le phénomène de corrosion est un problème de surface ou plus précisément d'interface entre un métal et un milieu agressif liquide ou gazeux ; le processus de la corrosion entraîne une destruction des matériaux métalliques.

Ce phénomène a pris de nos jours une importance considérable, étant donné la grande utilisation de plus en plus des métaux et alliages dans la vie moderne. Le but de ce chapitre n'est pas d'analyser en profondeur le modèle de la corrosion, mais de façon plus générale, de mettre en évidence les principaux paramètres qui ont une influence sur le comportement des matériaux dans des environnements électriquement corrosifs et les différentes méthodes appliquées pour la protection contre la corrosion.

I.2. Définition

La corrosion est la dégradation du matériau par réaction chimique ou électrochimique avec l'environnement. Il subit en effet une perte de matière progressive aux points de contact avec le milieu environnant. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible : elle détruit le matériau et réduit ses propriétés, ce qui le rend inutilisable pour une application prévue [1].



Figure. I.1: Risques due à la corrosion.

I.3. Aspect économique de la corrosion

Les effets directs ou indirects de la corrosion sont résumés ci-après [2] :

- Coût des pièces à remplacer, des réparations à effectuer ;

- Coût de l'entretien et du contrôle (mise en peinture, protection cathodique) ;
- Coût dû à l'utilisation de matériaux plus nobles ;
- Augmentation des coefficients de sécurité ;
- Contamination du produit par les produits de corrosion ;
- Pertes de vies humaines ;
- Attente aux fonctions des équipements très chères ;
- Surdimensionnement des pièces ;
- Contamination du sol suite à la perte de surface ;
- Arrêt de production.

I.4. Processus de la corrosion

Suivant la nature du milieu environnant et de la température, la corrosion est dite humide ou sèche. Dans le premier cas, le milieu est constitué par un liquide généralement électrolytique ; la température est modérée. Dans le second cas, il est constitué par des vapeurs et des gaz au-dessus de leur point de rosée ; la température est souvent élevée (>200°C).

Signalons finalement l'existence d'une corrosion particulière appelée corrosion bactérienne au cours de laquelle interviennent des organismes vivants de différentes espèces.

Ce processus concerne essentiellement l'attaque bactérienne des canalisations ou réservoirs enterrés ainsi que les structures métalliques immergés dans l'eau de mer [3,4].

I.4.1. Corrosion humide

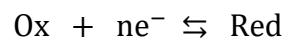
La corrosion humide est la plus rencontrée dans l'industrie du gaz et du pétrole ainsi que dans l'industrie pétrochimique. Elle est responsable de la dégradation des structures métalliques en contact avec tout milieu susceptible de contenir de l'eau.

La corrosion humide fonctionne comme une pile électrochimique et doit donc réunir simultanément quatre facteurs pour pouvoir se déclencher :

- **Une anode** : c'est la partie du métal où se développe la réaction d'oxydation entraînant une dissolution de cette partie sous forme de cations positifs dans le milieu aqueux.
- **Une cathode** : c'est la partie du métal où se développe la réaction de réduction d'une espèce contenue dans l'électrolyte (dégagement d'hydrogène par réduction d'ions H^+ , formation d'eau par réduction de l'oxygène en milieu acide, formation d'ions OH^- par

réduction de l'oxygène en milieu basique, dépôt d'un métal par réduction d'un de ses cations...).

- **Un conducteur électrique** : qui puisse véhiculer les électrons libérés de l'anode vers la cathode. Ce rôle est assuré par le métal lui-même.
- **Un conducteur ionique** : qui puisse permettre la migration des cations libérés de l'anode vers les anions libérés à la cathode pour assurer la neutralité électrique et fermer le circuit électrique. Ce rôle est joué par le milieu électrolytique lui-même [5-6].
- **Le potentiel d'électrode** : Le phénomène de base des réactions électrochimiques est un échange d'électrons entre ions. La notion d'oxydation a été généralisée et interprétée aujourd'hui comme une perte d'électrons, et la réduction comme un gain d'électrons :



Avec :

Ox : forme oxydée,

Red : forme réduite.

Ainsi, lorsqu'un métal est mis en contact avec une solution liquide conductrice, il susceptible de se dissocier spontanément en ions, il se trouve porté à un potentiel correspondant à l'équilibre de dissolution. Ce potentiel de dissolution dépend :

- De la nature du métal, de son état métallurgique, de son état de surface ;
- De la nature de la solution, et en particulier de la concentration du soluté ;
- De la température.

Si l'on prend la précaution d'utiliser une solution d'un sel du métal à une concentration et une température définies, la valeur obtenue est caractéristique du métal. Si la solution à une concentration normale, le potentiel est appelé potentiel normal d'électrode.

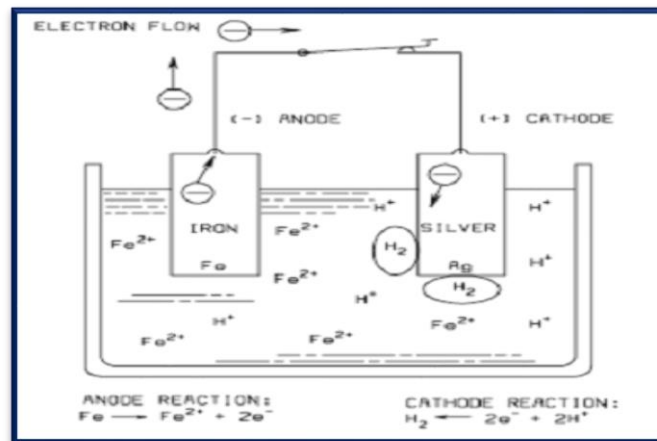


Figure .I.2: Corrosion électrochimique [3].

I.4.2. Corrosion sèche

À température élevée, par contre, sous conditions de corrosion sèche, les cations et les anions diffusent plus facilement à travers un film compact. Le film croît progressivement, avec une vitesse égale à la vitesse de corrosion. La figure ci-dessous schématise la réaction d'un métal avec l'oxygène, dans cette situation, le métal s'oxyde à l'interface métal-oxyde et les cations diffusent vers l'extérieur du film.

À la surface extérieure, l'oxygène se réduit en anions O^{2-} qui diffusent vers l'interface métal-oxyde. Les électrons libérés à l'interface métal-oxyde doivent traverser le film d'oxyde avant de réagir à la surface extérieure. On peut considérer la surface extérieure du film comme cathode, la surface intérieure comme anode. Contrairement aux piles électrochimiques classiques, l'oxyde est ici simultanément électrolyte et conducteur électronique [2].

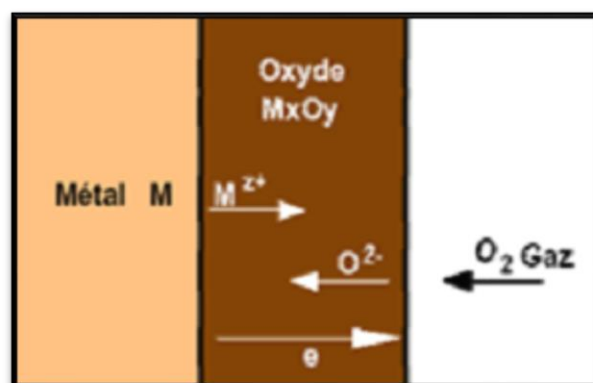


Figure .I.3: Corrosion sèche.

I.4.3. Corrosion bactérienne (corrosion biochimique)

Ce processus concerne essentiellement l'attaque bactérienne des canalisations ou réservoirs enterrés : ces bactéries utilisent quelques éléments chimiques se trouvant dans le matériau pour le transformer en ion métallique ou sécrètent des produits chimiques qui sont agressifs vis à vis du métal [7].

Deux types de bactéries sont particulièrement bien connus :

- Bactéries sulfato-réductrices : Ces sont des bactéries anaérobies réductrices de sulfates, qui donnent des sulfures suivant la réaction :



(Production de sulfures et d'hydrogène sulfuré)

L'hydrogène est fourni par des plages cathodiques ou les composés organiques de l'environnement.

- Bactéries oxydant le soufre Ces bactéries aérobies sont capables d'oxyder le soufre des composés soufrés suivant la réaction :



On les retrouve dans les gisements de pétrole et dans les égouts où elles attaquent rapidement le ciment.

Le développement de ce type de corrosion dépend :

- Du pH ;
- De la température ;
- De la teneur en oxygène dissous.

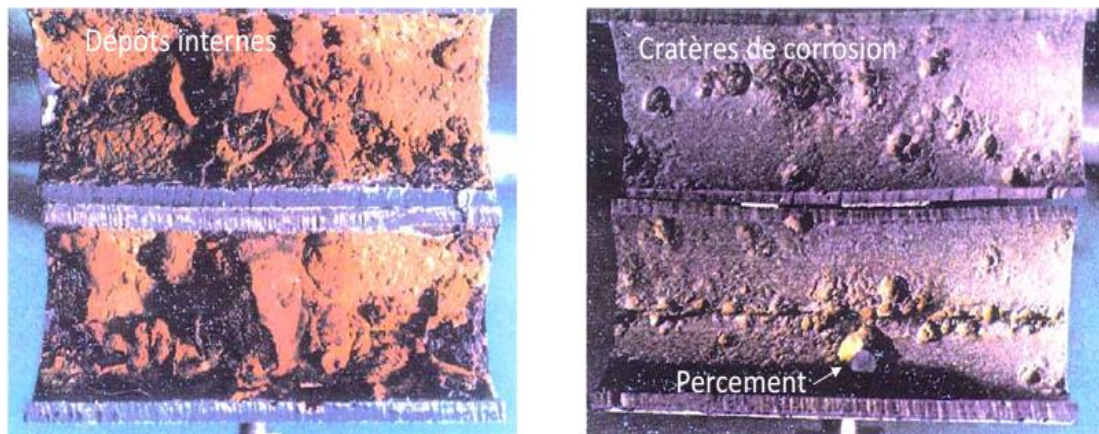


Figure. I.4: Corrosion bactérienne d'un circuit d'eau.

I.5. Différents types de la corrosion

I.5.1. Corrosion généralisé (corrosion uniforme)

Elle est due à une réaction chimique ou électrochimique qui se produit uniformément sur toute la surface considérée.

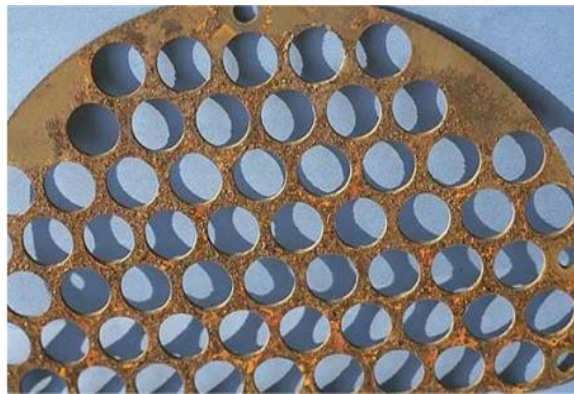


Figure I.5: La corrosion uniforme d'une chicane en acier.

Sa vitesse est généralement facile à prévoir avec une précision suffisante pour déterminer la durée de vie probable d'un appareil :

$$\text{Taux de corrosion (mm/an)} = \frac{\text{Masse perdue (mg)} \times 87,6}{\text{Surface (mm}^2\text{)} \times \text{densité (g/cm}^3\text{)} \times \text{temps (heures)}} \quad (\text{I.3})$$

I.5.2. La corrosion localisée

La corrosion localisée est définie comme étant une attaque qui se déroule en un milieu spécifiquement anodique d'une surface d'un matériau. Dans ce cas de réaction, on distingue clairement les zones anodiques et cathodiques [8].

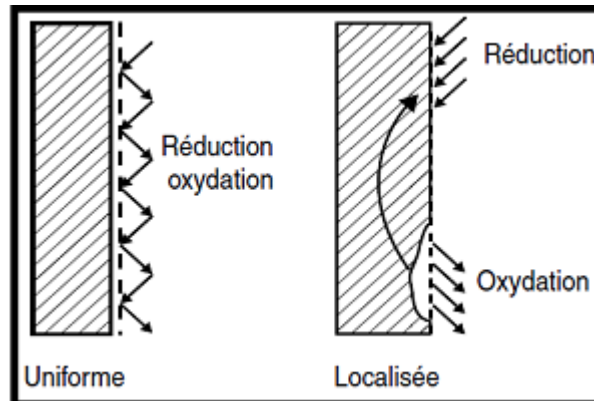


Figure I.6: La corrosion localisée.

Ainsi les chercheurs ont subdivisé ce type de corrosion en huit catégories les plus courants en pratique :

I.5.3. Corrosion galvanique

Cette forme de corrosion se produit entre deux métaux différents en présence d'un liquide conducteur (électrolytique). Le métal le moins noble du point de vue électrochimique est attaqué [9]

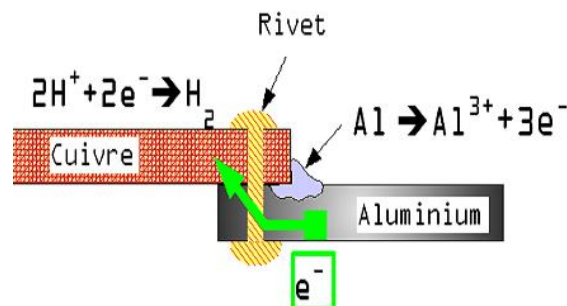


Figure I.7: La corrosion galvanique.

• Prévention

- Revêtir le matériau d'un dépôt isolant (peinture par exemple) pour l'empêcher d'alimenter la corrosion du métal le moins noble ;
- Revêtir les deux métaux du même dépôt ;

- Revêtir le métal le plus noble d'un revêtement dont le potentiel est compatible avec celui du métal le moins noble (utiliser par exemple l'acier zinc pour assembler les plaques d'Aluminium) ;
- En évitant le contact direct de deux métaux différents à l'aide d'un joint isolant.

I.5.4. La corrosion par piqûres

Elle affecte les métaux et les alliages passifs tels que les aciers inoxydables ou les alliages légers. Elle est considérée comme « la maladie de la passivation », elle s'initie en des points de faiblesse de la couche passive. Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse. L'attaque se limite à des piqûres très localisées et pouvant progresser très rapidement en profondeur, alors que le reste de la surface reste saine [9].

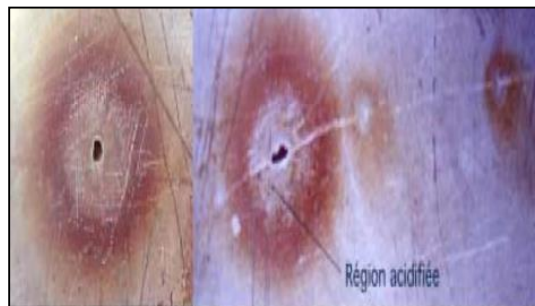


Figure .I.8 : La corrosion par piqûres.

• Prévention

- L'accroissement de la teneur en molybdène des aciers inoxydables est une prévention spécifique ;
- Augmenter la vitesse de circulation des fluides ;
- Affiner l'état de surface.

I.5.5. Corrosion par crevasses

Ce type de corrosion est généralement associé à la présence de petit volume de solution stagnant dans les trous, sous les dépôts, à l'interface des brides et joints [9].



Figure. I.9 : La corrosion par crevasses d'un acier allié sous un joint.

- **Prévention**

- Refermer les crevasses lorsque c'est possible par soudage ;
- Concevoir des récipients facilement nettoyables et lavable de façon à empêcher tout dépôt de se former ou bien inspecter et enlever les dépôts régulièrement .

I.5.6. Corrosion inter-granulaire

Lors de la cristallisation des métaux, les atomes d'impuretés constituent les joints de grain. Ces joints sont chimiquement plus actifs que le reste du matériau et se corrodent facilement en milieu corrosif. Ce type de corrosion est lié à la précipitation de carbure de chrome le long des joints du métal.

Pour qu'elle se produise trois conditions doivent être remplies : au moins 0,035 % de carbone, une sensibilisation par un maintien à une température de 400 à 800°C, un milieu extérieur acide avec un pouvoir oxydant compris entre deux limites bien définies [9].



Figure .I.10: La corrosion inter-granulaire.

- **Prévention**

Abaissement de la teneur en carbone pour diminuer le taux de carbure de Chrome ;Stabilisation de l'acier par des éléments ayant une affinité pour le carbone que

le chrome ; Préparation d'un alliage homogène et cela est obtenu avec des traitements thermiques à 1100 °C suivi d'une trempe rapide.

I.5.7. Corrosion - Erosion

La corrosion - érosion apparaît souvent aux endroits de forte turbulence tel que coudes, rétrécissements de tubes et les pompes. La destruction des couches protectrices n'est pas homogène sur les surfaces métalliques ce qui crée des surfaces actives et passives [9].

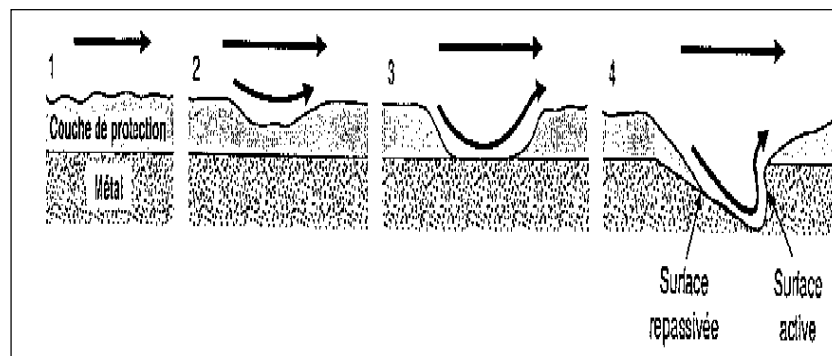


Figure. I.11: La corrosion par érosion.

• Prévention

- Choix d'un matériau plus résistant ;
- Dessin de l'installation : qui assure un écoulement favorable des fluides ;
- Contrôle de la teneur d'oxygène et l'abaissement de la température ;
- Filtration des particules solides et addition d'inhibiteurs ;
- Utiliser un revêtement protecteur.

I.5.8. Corrosion sous contrainte

Action simultanée de contraintes et d'un milieu corrosif qui provoque une fissuration inter-granulaire (aciers carbone) ou trans-granulaire (aciers inox).L'origine des contraintes peuvent être :

- Contraintes thermiques ;
- Contraintes d'écrouissage ;
- Contraintes résiduelles de soudage ;
- Charge appliquée.

La vitesse peut être rapide (propagation de la fissure avec diminution d'épaisseur). On peut citer comme exemple de ce type de corrosion :

- Aciers au carbone attaqué par H₂S humide, soude, cyanure (HCN), amines,...
- Aciers inoxydables attaqué par halogènes, soude, potasse, eau de mer.
- Laiton attaqué par des ions ammonium (NH₄⁺), mercure (Hg).
- Titane attaqué par le méthanol.

Les contraintes de tension brisent les films protecteurs à la surface du métal et permettent le démarrage de la corrosion en divers points. La corrosion joue aussi un rôle important dans le démarrage des fissures (piqûres et autres discontinuités qui augmentent les contraintes).

La propagation se fait sous l'action conjointe de la corrosion et des contraintes.



Figure. I.8: Corrosion sous contrainte par la soude d'un collecteur de vapeur en acier carbone.

- **Prévention**

- Réduction des contraintes par traitement thermique de relaxation ;
- Augmentation de la section ou réduction des charges appliquées ;
- Élimination de l'élément corrosif dans l'environnement ;
- Alliage plus résistant ;
- Protection cathodique (propagation fissure par dissolution anodique d'ions métalliques) ;
- Inhibiteurs ;
- Mise en compression de la surface par sablage.

I.5.9. Corrosion sélective

Elle est due à l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.



Figure. I.9: La corrosion sélective des tubes d'échangeurs.

• Prévention

- Réduction de l'agressivité de l'environnement ;
- Protection cathodique ;
- Addition dans l'alliage de certains éléments qui réduisent les attaques sélectives (cas de l'arsenic pour les laitons).

I.6. Paramètres influant sur la Corrosion du fer et ses alliages.

Le fer est toujours allié au carbone, Le pourcentage de carbone utilisé permet de distinguer les aciers (jusqu'à 1% de carbone) et les fontes (entre 1 % et 5 % de carbone).

Les nuances d'acier et de fonte sont très nombreuses et sont fonctions des métaux additifs supplémentaires tels le chrome, nickel, molybdène, ... ou des métalloïdes tels le bore, silicium, ... qui confèrent à l'alliage, les propriétés mécaniques souhaitées et une meilleure tenue aux agressions chimiques.

L'acier « noir » et l'acier « galvanisé » sont utilisés pour la fabrication des tubes, de tôles, chaudronnerie, la robinetterie.

La fonte pour la fabrication de robinetterie, émetteurs..., sa résistance à la corrosion est très moyenne, mais généralement peu gênante du fait de l'épaisseur des pièces et des

températures d'utilisation moins de 70°C. Dans tous les cas de corrosion d'un acier ou d'une fonte c'est le fer qui est attaqué.

I.6.1. Influence du pH

Selon les courbes de la figure I.10. On remarque que dans les milieux très acides c'est-à-dire au-dessous du $\text{pH} = 4.5$, la vitesse de corrosion augmente très rapidement, avec un pH compris entre 4.5 et 8.5 la vitesse de corrosion est pratiquement indépendante de ce dernier. Ce n'est que dans les milieux très alcalins (à partir d'un $\text{pH} = 8.5$ jusqu'à 12) que la vitesse de corrosion diminue considérablement d'autant plus que le pH augmente.

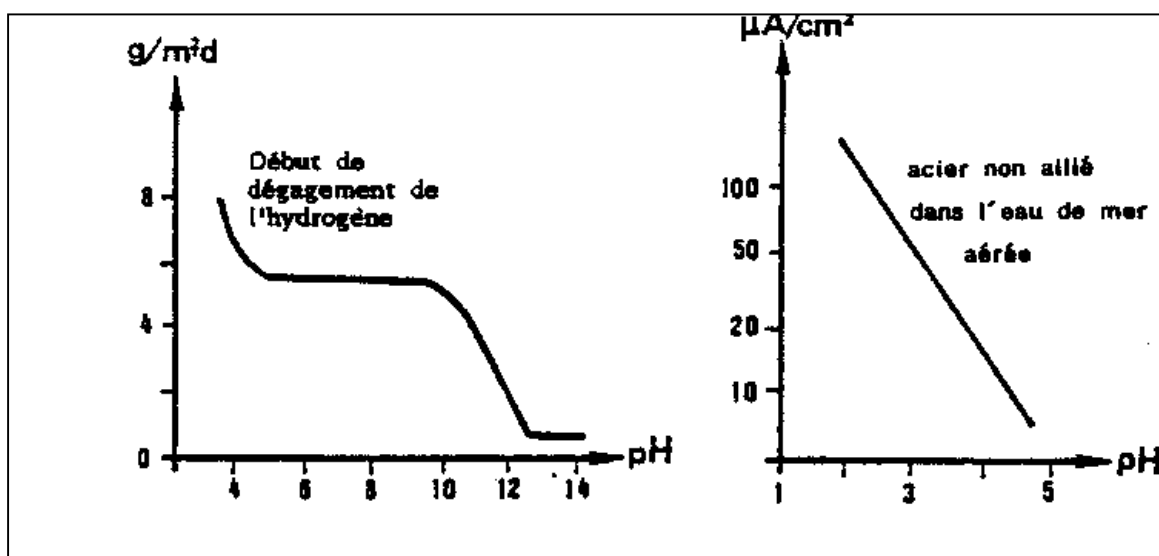


Figure. I.10: Influence du pH sur la vitesse de corrosion.

Donc d'une façon générale la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation du pH .

• Diagramme de Pourbaix

Les nombreuses réactions chimiques ou électrochimiques intervenant dans les phénomènes de corrosion dépendent du pH de la solution. Pourbaix a établi des diagrammes potentiel-pH qui est représenté dans la figure ci-dessus et qui délimitent différents domaines dans lesquels :

- **Corrosion** : le métal est corrodé, le produit de corrosion possède principalement une forme soluble. Les formes d'oxydation du métal sont des ions (Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})_3$).

- **Passivité** : le métal est susceptible de passiver. Le produit de corrosion est un solide insoluble susceptible de protéger le métal. La passivation du métal ne peut pas être observée si le produit solide de la corrosion n'isole pas parfaitement le métal du réactif. Éventuellement les formes d'oxydation du métal sont des oxydes (Fe_3O_4 , Fe_2O_3) qui peuvent être protecteurs.
- **Immunité** : le métal est stable vis-à-vis du réactif (aucune réaction n'est thermodynamiquement possible).

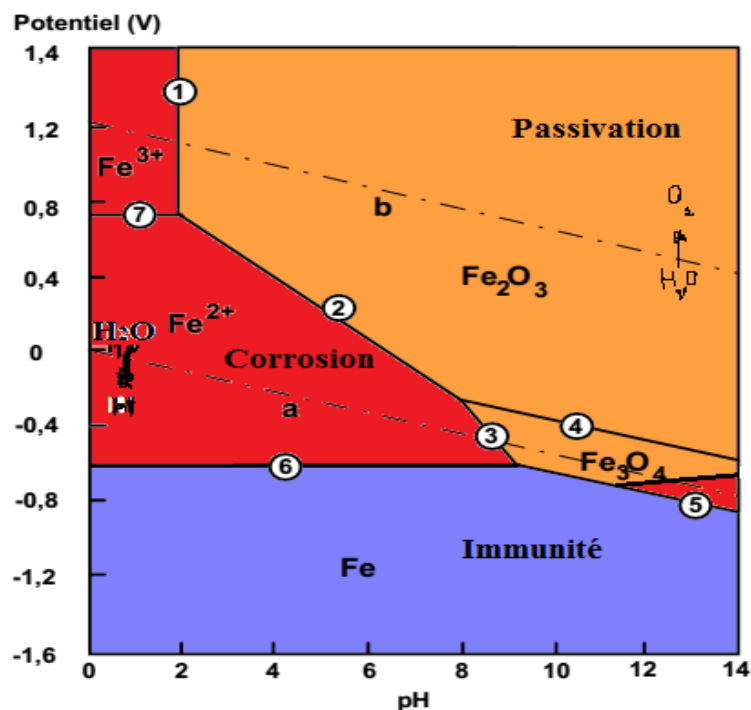


Figure .I.11: Diagramme potentiel-pH simplifié du Fer.

Il est possible de ramener le potentiel de Fer à la région d'immunité en appliquant un moyen de protection cathodique adéquat.

I.6.2. Influence de la concentration en oxygène

La vitesse de corrosion est proportionnelle à la vitesse de diffusion de l'oxygène. En l'absence d'oxygène dissous, la vitesse de corrosion de l'acier faiblement allié est négligeable comme montre la figure suivante :

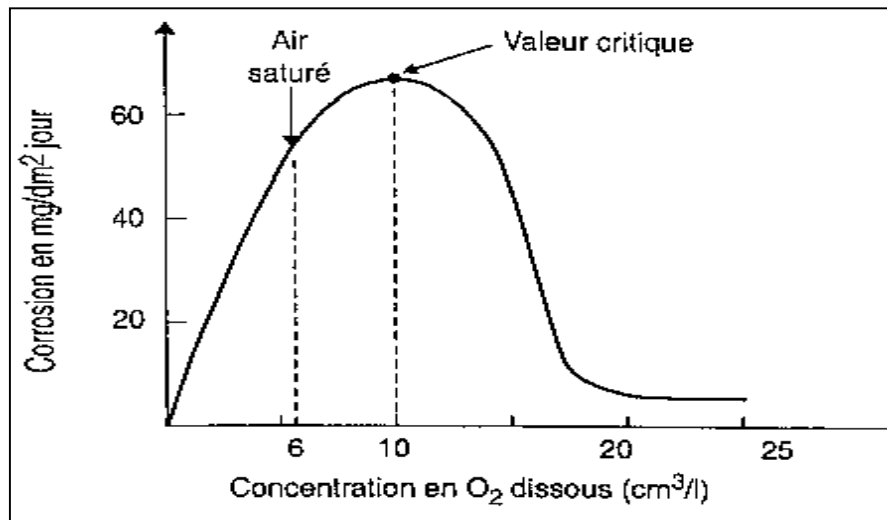


Figure. I.12: Influence de l'oxygène à la vitesse de corrosion.

I.6.3. Influence de la température

Dans le cas des acides, la vitesse de corrosion est une fonction exponentielle de la température. Dans l'eau pour des concentrations en oxygène connues, la vitesse de corrosion double approximativement pour chaque augmentation de 30°C de la température.

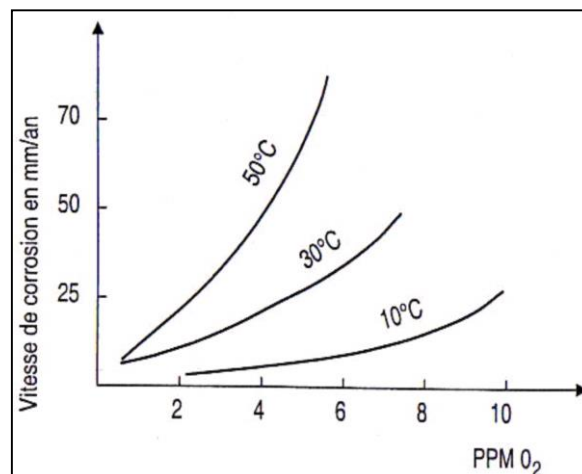


Figure .I.17 : Effet de la concentration d'O₂dissous sur la corrosion à différentes température.

Néanmoins, la solubilité de O₂ diminue avec une forte élévation de la température et l'effet de corrosion est amorti sous cet effet.

I.6.4. Influence des sels dissous

L'influence de chlorure de sodium sur la corrosion sur la corrosion du fer dans l'eau saturée d'air et à température ambiante, est montrée sur la figure suivante :

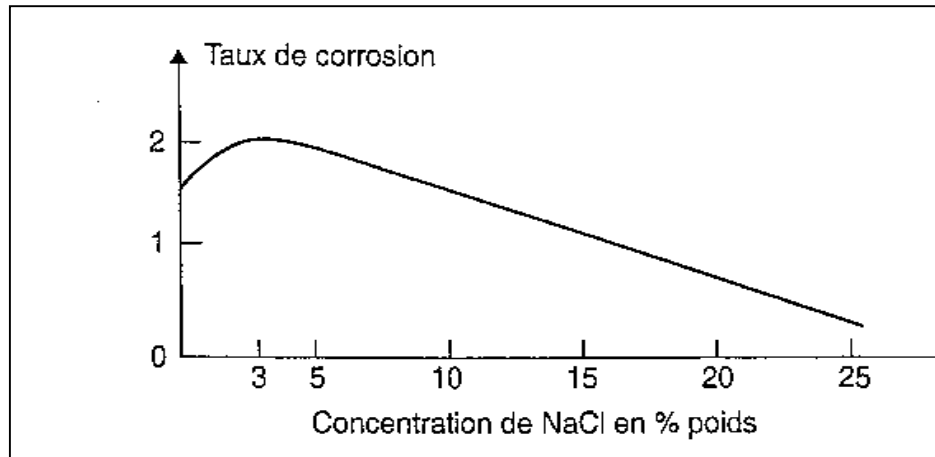


Figure I.18: Influence des sels dissous sur le taux de corrosion.

Pour les autres sels on a :

- Les sels de métaux alcalins tels que Na_2SO_4 , KI ... affectent la vitesse de corrosion du fer et des aciers de la même manière que NaCl ;
- Les sels acides tel que FeCl_2 , MnCl_2 ... provoquent la corrosion avec dégagement d'hydrogène et dépoliarisation par oxygène ;
- Les sels alcalins tel que Na_3PO_4 , Na_2SiO_3 ... se comportent comme des inhibiteurs de corrosion et en présence de l'oxygène dissous passivent le fer ;
- Les sels oxydants : ces sels sont répartis en deux catégories :
 - Bons dépoliarisants ce qui implique de bons corrodants ex : FeCl_3 , CuCl_2 .
 - Passivateurs ce qui implique inhibition ex : Na_2CrO_4 , Na_2CrO_7 .
- Sels contenus dans l'eau naturelle : L'eau douce naturelle contient des sels de calcium et de magnésium dissous à différentes concentrations en fonction de sa source et situation géographique.

I.6.5. Influence de la composition chimique des alliages

Outre la nature du milieu électrolytique, La résistance à la corrosion des alliages inoxydables dépend des éléments d'addition tels que Cr, Mo, W, Cu et N. Ces derniers sont ajoutés en quantités différentes selon l'importance, le besoin et le coût de chacun d'entre eux.

L'effet des principaux éléments d'addition sur les courbes de polarisation est illustré par la figure I.19 [10, 11].

Le chrome est considéré comme le principal agent anti-corrosion des aciers inoxydables. L'accroissement de la teneur en Cr augmente la vitesse de corrosion à l'état actif, par contre il la diminue lorsque l'alliage est à l'état passif [12]. C'est essentiellement pour cette dernière propriété que le chrome est ajouté dans l'alliage pour le rendre inoxydable. Il peut être utilisé pour améliorer la résistance à la corrosion dans les milieux acides oxydants (HNO_3 et H_2CrO_4) ainsi que dans l'acide phosphorique [13, 14].

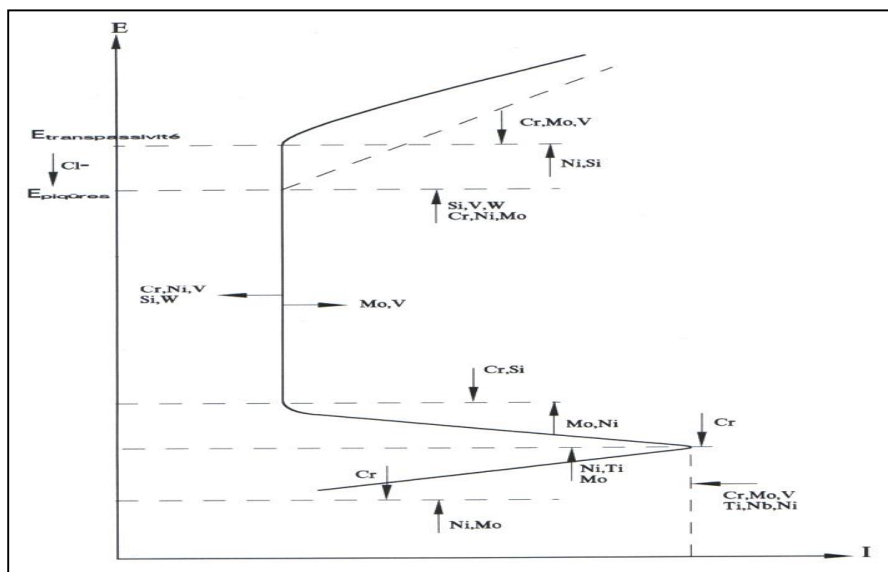


Figure I.19: Influence des éléments d'addition dans les aciers sur l'allure des courbes potention-cinétiques.

Le molybdène a un effet bénéfique vis à vis de la résistance à la corrosion. Son action en corrosion généralisée (milieu acide) est positive. Le rôle essentiel de Mo est d'augmenter la stabilité de la couche passive en diminuant la cinétique de dissolution anodique [13, 15].

Un autre élément, le tungstène en l'occurrence présente aussi une action bénéfique puisqu'il favorise l'établissement de l'état passif. Selon N. Bui, A.Guenbour et coll [15], la présence de Mo et W sous formes d'oxydes conduit à un renforcement, par interaction, des liaisons entre les oxydes et à l'interface oxyde -métal.

Concernant le cuivre, son influence sur la transition active-passive est légèrement positive.

Enfin, il y'a l'azote qui, durant ces dernières années, commence à être utilisé pour augmenter la résistance à la corrosion des matériaux. Il contribue, en présence du molybdène, au développement de la passivité de l'alliage 18% Cr- 8% Ni dans des solutions d'acide sulfurique [16]. Sa présence dans la composition chimique des alliages inoxydables, aux côtés de Mo et Cr, améliore leur résistance à la corrosion généralisée en milieu phosphorique industriel [13].

I.6.6. Influence de l'écoulement.

La vitesse de corrosion est dépendante de la vitesse d'écoulement du fluide, l'augmentation de l'agitation provoque une polarisation à la surface du métal, il se produise une quantité importante d'oxygène non réduite. Une formation d'un film gazeux provoquant la réduction de la vitesse de corrosion.

I.7. Mesure préventive contre la corrosion.

La prévention de la corrosion doit être envisagée dès la phase de conception d'une installation. En effet, des mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet, notamment pour des industries telles que le nucléaire, l'industrie chimique ou l'aéronautique, où les risques d'accident peuvent avoir des conséquences particulièrement graves pour les personnes et l'environnement.

La protection contre la corrosion comprend les méthodes suivantes :

- Choix judicieux des matériaux.
- Forme adaptée des pièces.
- Ajout d'inhibiteurs aux circuits.
- Utilisation de revêtements.
- Protection électrochimique.

I.7.1. Prévention par une forme adaptée des pièces

Il est possible de diminuer les risques de corrosion en donnant aux objets une forme adaptée aux conditions d'utilisation, et ainsi d'influencer notablement leur durée de vie. Nous aborderons ici quelques solutions types couramment employées pour limiter les risques en fonction du type de corrosion à redouter.

I.7.1.1. Corrosion en zone humide

La corrosion atmosphérique, forme de corrosion la plus fréquente, ne se produit qu'en présence d'humidité. La géométrie des composants employés devra donc viser dans ce cas à éviter les zones de rétention d'eau soit en prévoyant un bon drainage, soit en assurant, par leur géométrie, la vidange complète des récipients.

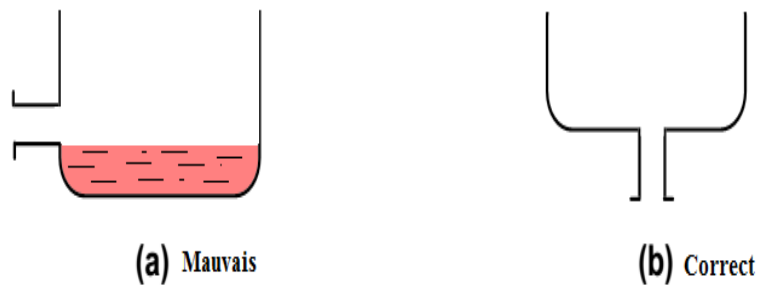


Figure .I.13: Prévention par la forme du récipient.

I.7.1.2. Contraintes

La distribution des contraintes dans une pièce influence sa sensibilité à la corrosion sous contrainte. Une forme arrondie au voisinage de la tête d'un boulon évite la concentration des contraintes ; On adoptera donc dans la mesure du possible des formes permettant de supprimer ou au moins de réduire les zones de concentration de contraintes. La Figure I.21 montre un exemple d'une telle application à une tête de vis.

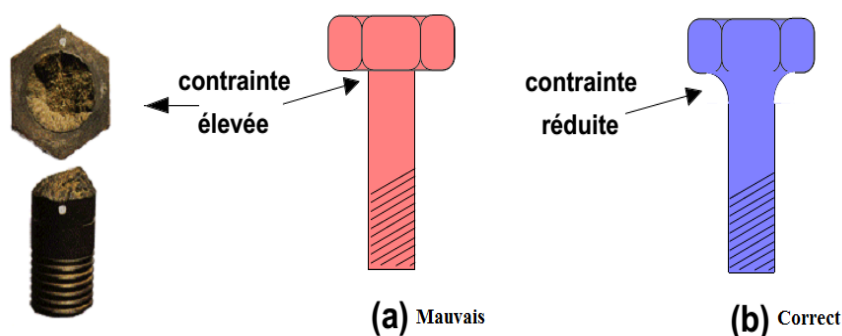


Figure. I.14: Réduction des contraintes locales dans une tête de vis.

I.7.1.3. Écoulement des fluides

Le risque d'apparition des phénomènes de corrosion par érosion et la corrosion par cavitation peut être diminué par une conception appropriée des canalisations véhiculant les

fluides à vitesse élevée. On évitera en particulier les variations brutales de section créant des zones de turbulence ou les changements brusques de direction. Comme montre la figure I.22

Exemple : Le rayon du coude d'une conduite doit être supérieur à 3 fois son diamètre

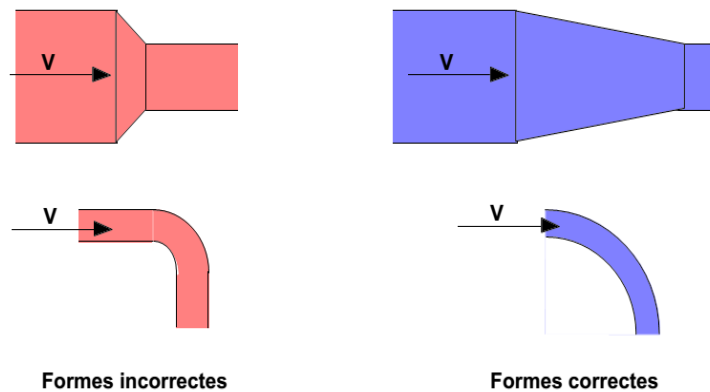


Figure I.15: Diminution des risques de corrosion-érosion et de corrosion-cavitation.

I.7.1.4. Contact entre matériaux différents.

Un contact électrique et électrolytique entre des matériaux différents peut donner lieu à la formation d'une pile galvanique pouvant entraîner une corrosion accélérée du métal le moins noble. Lorsque des impératifs autres que la résistance à la corrosion empêchent l'utilisation de matériaux adaptés, on peut se prémunir contre ce risque en incluant dans le circuit une "pièce sacrificielle" aisément remplaçable ou en supprimant le contact entre les matériaux au moyen d'un isolant (Figure I.23). Cette dernière solution est adoptée par exemple pour la protection de certains composants électroniques que l'on noie dans un polymère isolant.

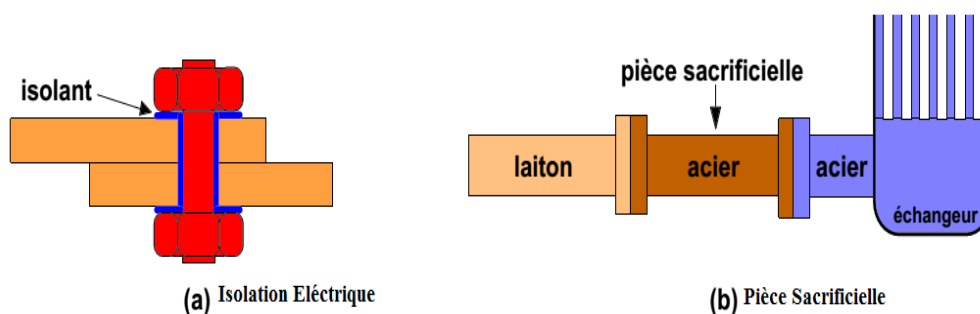


Figure I.16: Protection contre la corrosion galvanique.

I.7.2. Prévention par le choix du matériau.

La méthode la plus usuelle de lutter contre la corrosion, quelques soient ses formes, consiste à un choix de matériaux appropriés.

Le choix d'un matériau nécessite la prise en compte de nombreux facteurs :

- Domaine d'utilisation avec ses spécificités ;
- Nature et niveau des sollicitations mécaniques et thermiques auxquelles le matériau peut être soumis ;
- Prix et disponibilité des matériaux et traitements sélectionnés.

On connaît qu'il n'existe pas de métaux ou alliages qui ont une résistance absolue à la corrosion, mais résistant uniquement à la corrosion dans certains milieux agressifs. Le comportement à la corrosion n'est qu'un critère parmi d'autres dans le choix des matériaux, bien qu'il s'avère souvent déterminant. La résistance à la corrosion est une propriété du système métal-milieu et non du métal seul.

Le comportement à la corrosion des alliages s'apparente souvent à celui du métal principal qu'ils contiennent. Ainsi la résistance à la corrosion des aciers courants (aciers au carbone) ressemble à celle du fer, résistance de l'aluminium à celle des alliages d'aluminium.

I.7.3. Prévention par l'ajout des inhibiteurs de corrosion

Il s'agit de substances qui, ajoutées en très petite quantité dans le milieu corrosif diminuent son agressivité vis-à-vis du métal. Il est possible de distinguer :

I.7.3.1. Inhibiteurs d'adsorption

Il s'agit d'inhibiteurs filmant qui s'adsorbe à la surface pour donner un film protecteur. Ces sont des substances organiques du type monoamines ou polyamines,

I.7.3.2. Poisons contrôlant le dégagement cathodique

Certaines substances tels les ions arsenic, bismuth et antimoine retardent le dégagement d'hydrogène et peuvent dans certains cas être utiles pour inhiber la corrosion,

I.7.3.3. Suppresseurs d'oxygène

Ils enlèvent l'oxygène dissous contenu dans les solutions (sulfite de sodium, hydrazine),

I.7.3.4. Inhibiteurs oxydants

Il s'agit des chromates, des nitrites, des sels ferriques, etc. Ces substances élèvent le potentiel de corrosion dans la zone de passivation. Les phosphates nécessitent de l'oxygène dissous pour avoir une action efficace [2].

I.7.4. Utilisation de revêtements « protection passive »

Les revêtements constituent une barrière physique entre le milieu agressif et le métal à protéger. Leur efficacité dépend de leur propre comportement vis-à-vis du milieu agressif ainsi que de l'intégrité du revêtement [2]. On distingue :

I.7.4.1. Protection par revêtements métalliques

Les revêtements métalliques sont couramment employés pour protéger l'acier contre la corrosion atmosphérique. Selon leur comportement à la corrosion par rapport au substrat on distingue deux types de revêtements métalliques :

- Ceux plus nobles que le substrat cathodique,
- Ceux moins nobles que le substrat anodique.

Le chrome, le nickel ou le cuivre forment des revêtements plus nobles qu'un substrat en acier, contrairement au zinc, au Magnésium ou l'aluminium. Dans les deux cas, la couche forme une barrière entre le métal de base et le milieu corrosif. Par contre, la différence se remarque à partir des pores par exemple. Un revêtement plus noble corrode localement le substrat qui joue le rôle d'anode (figure I.24.a). Les revêtements plus nobles que le substrat donc ne contenir aucun défaut.

En revanche, lorsque le dépôt est moins noble que le substrat (figure I.24.b), le phénomène s'inverse. Le dépôt joue le rôle de l'anode et se détériore, alors que le substrat cathode, reste protégé. En plus, il faut noter que la durée de vie du revêtement est proportionnelle à son épaisseur.

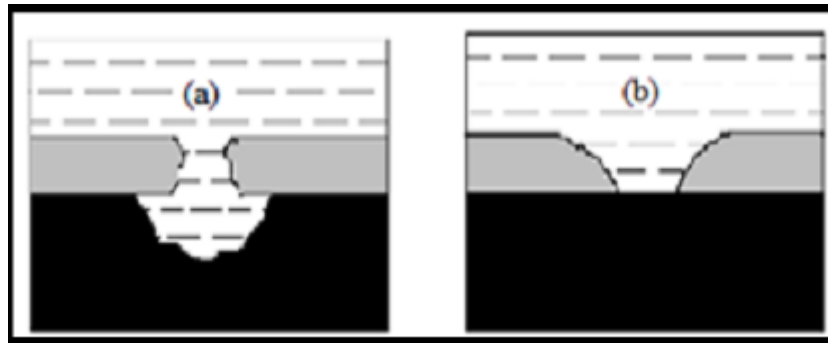


Figure. I.17: Corrosion en présence de revêtements métalliques plus nobles (a), et moins nobles (b) que le substrat.

I.7.4.2 Protection par revêtements organiques

Ils forment une barrière plus ou moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, et on les classe en trois familles [17] :

- Revêtements en bitumes,
- Revêtements polymériques,
- Peintures et vernis.

I.7.5. Protection électrochimique

Parmi les moyens employés pour lutter contre la corrosion, la protection électrochimique doit son originalité au fait qu'elle consiste à agir de manière contrôlée sur les réactions d'oxydation et de réduction qui se produisent lors du phénomène de corrosion. En effet, cette méthode consiste à imposer au métal à protéger une valeur de potentiel pour laquelle la vitesse d'attaque devient très faible, voire nulle. On distingue la protection cathodique qui consiste à abaisser le potentiel d'électrode du métal, et dont le principe est connu depuis longtemps puisque les premières observations de ce phénomène sont dues à Sir H. Davy qui remarqua en 1824 que lorsque deux métaux différents (Cu et Zn) plongés dans un milieu corrosif sont reliés électriquement, la vitesse de corrosion de l'un augmente alors que celle de l'autre diminue. Peu après, H. Becquerel préconisa l'utilisation de lames de zinc pour la protection des conduites en fonte.

La protection anodique, d'origine plus récente, repose sur l'aptitude à la passivation du matériau dans le milieu considéré, ainsi que nous l'avons vu au paragraphe consacré aux inhibiteurs.

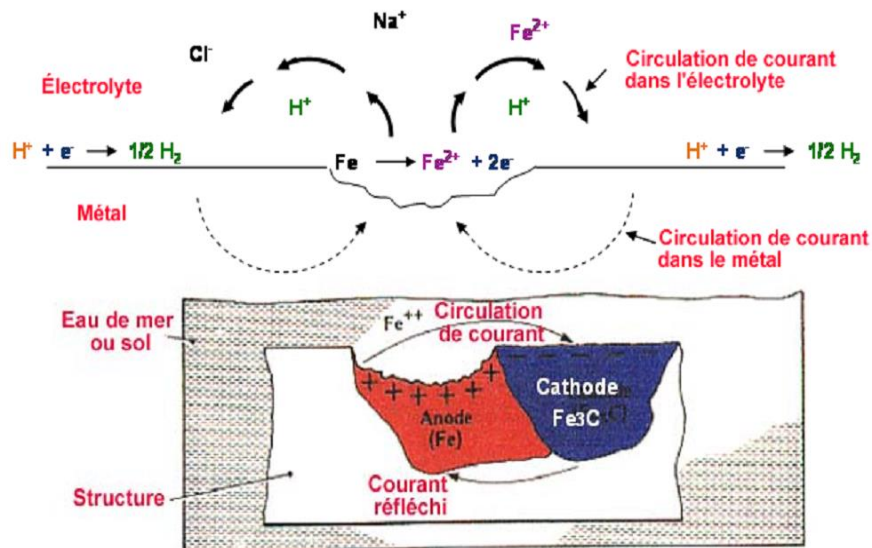


Figure. I.18: Mécanisme de la corrosion galvanique.

I.7.5.1. La protection cathodique

La protection cathodique consiste à imposer au métal un potentiel suffisamment bas pour que la vitesse de corrosion devienne négligeable. En pratique, cette méthode sert surtout à protéger les structures lourdes en acier, telles que les conduites enterrées [18].

Pratiquement deux possibilités sont utilisées :

- **protection cathodique par courant imposé**, utilisant un générateur extérieur au système métal/solution qui débitera un courant continu, de sens tel que dans la solution il "sortira" d'une pièce anodique appelée déversoir pour pénétrer dans le métal à protéger et le rendre cathodique;

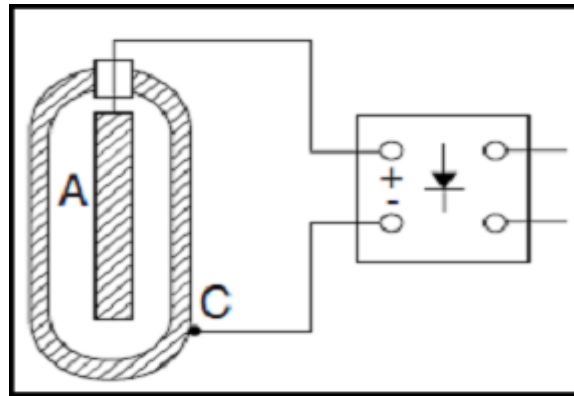


Figure. I.26 : Schéma de protection cathodique d'un réservoir par courant imposé.

- **protection cathodique par anode sacrificielle** ou anode galvanique, dont le métal est relié électriquement avec un autre métal moins noble que lui, c'est-à-dire dont le potentiel dans la solution est plus négatif. Ce métal moins noble va se dissoudre par oxydation en émettant dans le sol un courant qui viendra protéger la structure.

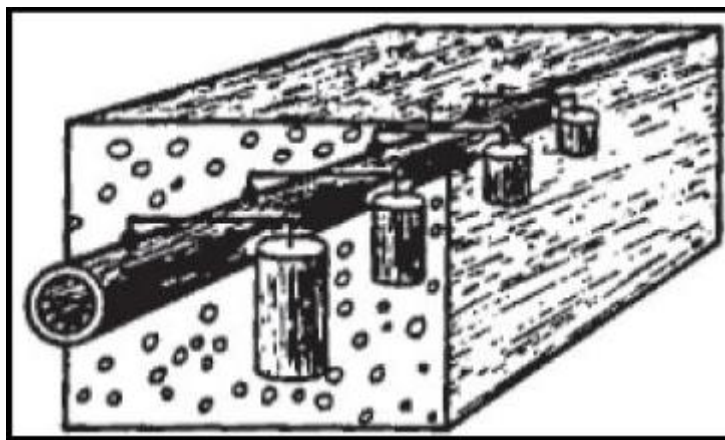


Figure. I.27 : Schéma de protection cathodique d'une canalisation enterrée par anodes sacrificielles

Chapitre II

Technologie des échangeurs de chaleurs

II.1. Introduction

Les procédés utilisés dans l'industrie du raffinage des produits pétroliers demandent souvent que les fluides traités soient réchauffés ou refroidis, avec ou sans changements de phase, au cours des diverses opérations auxquelles ils sont soumis.

Les échangeurs de chaleurs constituent des appareillages importants et omniprésents dans toute unité de raffinage.

Tout en rappelant les principes fondamentaux qui régissent le fonctionnement des échangeurs, priorité a été donnée dans ce chapitre à la technologie de construction. Cette dernière la mise en œuvre sont variées et en constante évolution.

Néanmoins, le raffinage utilise encore en majorité des appareils tubulaires dont la conception est le fruit d'une longue expérience, ayant conduit souvent à des spécifications reconnues et utilisées à des spécifications reconnues et utilisées mondialement, comme celle de TEMA.

II.2. Généralités sur les échangeurs de chaleur

II.2.1. Définition

Un échangeur de chaleur est un dispositif permettant de transférer de l'énergie thermique d'un fluide vers un autre, sans les mélanger. Le flux thermique traverse la surface d'échange (une paroi étanche qui permet un transfert thermique) qui sépare les fluides.

La plupart du temps, on utilise cette méthode pour refroidir ou réchauffer un liquide ou un gaz qu'il est possible ou difficile de refroidir ou chauffer directement, par exemple l'eau d'un circuit primaire de refroidissement, d'une centrale nucléaire [19].



Figure. II.1: Un Échangeur de chaleur

II.3. Nomenclature des Échangeurs de chaleur

Les échangeurs de chaleur peuvent avoir à assurer des fonctions différentes, éventuellement simultanées relativement aux objectifs concernant l'un des fluides ou les deux fluides participant à l'échange.

En général, la terminologie utilisée renseigne sur la fonction principale de l'appareil ; sans prétendre supprimer toute ambiguïté ni fournir la liste exhaustive, tant en langue française qu'en langue anglaise, une classification par fonction peut être établie.

II.3.1. La fonction réfrigération

- **Les réfrigérants** : (*coolers*) refroidissent un liquide ou un gaz par circulation d'un fluide auxiliaire qui peut être un fluide de procédé ou de l'eau.
Associés au fonctionnement de compresseurs pour la réfrigération des gaz comprimés, ils sont qualifiés de **réfrigérants intermédiaires** (*intercoolers*) et de **réfrigérants finals** (*aftercoolers*) selon les divers étages de compression.
- Les **aéroréfrigérants** (air coolers) utilisent l'air en tant que fluide réfrigérant.
- Les **trimcoolers** (réfrigérants finals) terminent la réfrigération d'un produit jusqu'à un niveau requis ; il en est en particulier des réfrigérants à eau qui assurent les conditions de sécurité requises pour le stockage de produits finis ou intermédiaires et par extension des associations aéroréfrigérants suivi de réfrigérants à eau utilisées pour cette fonction.
- Les **chillers** refroidissent un fluide de procédé par évaporation d'un fluide frigorigène ou par de l'eau réfrigérée.

II.3.2. La fonction réchauffage

- Les **réchauffeurs** (*heaters*) : réchauffent un fluide de procédé par de la vapeur d'eau ou un autre fluide chaud de procédé ; ces termes sont surtout employés dans le cas du réchauffage d'un produit stocké pour assurer sa pompabilité dans des conditions techniques et économiques satisfaisantes.
- Les **préchauffeurs** (*preheaters*) préchauffent un fluide de procédé, la chauffe se poursuivant souvent dans un four en aval. Les réchauffeurs et préchauffeurs d'air sont les échangeurs, cycliques ou non, qui assurent la préchauffe de l'air de combustion d'une chaudière ou d'un four par récupération d'une partie de la chaleur contenue dans les fumées ou dans un autre fluide auxiliaire.

- Les **économiseurs** (*economizers*) désignent les serpentins permettant la préchauffe de l'eau d'alimentation des chaudières par les fumées.
- Les **surchauffeurs** (*superheaters*) amènent des gaz ou vapeurs à une température supérieure à leur température de condensation.

II.3.3. La fonction condensation

- Les **condenseurs** (*condensers*) assurent la condensation totale (condenseur totale ou total condenser) ou partielle (condenseur partiel ou partial condenser) de vapeur par circulation d'eau ou de fluide de procédé suffisamment froid. Les aérocondenseurs assurent cette fonction en utilisant l'air comme fluide froid.
- Les **subcoolers** assurent simultanément la condensation de vapeur et le refroidissement des condensats, le plus souvent par circulation d'eau.

II.3.4. La fonction vaporisation

- Les **vaporiseurs** (*vaporizers*) assurent la vaporisation totale ou partielle d'un liquide de procédé, l'apport de chaleur étant fait par de la vapeur d'eau ou un fluide chaud de procédé éventuellement en condensation.
- Les **bouilleurs** (*boilers*), les **rebouilleurs** (*reboilers*) vaporisent une partie des produits de fond de colonnes de distillation pour les renvoyer au fractionnement.
- Les **générateurs de vapeur** (*steam generators*) produisent de la vapeur par combustion de gaz ou de liquides résiduels. Ils peuvent aussi récupérer de la chaleur sensible contenue dans des fluides de procédés, des fumées de fours ou encore dans des lits catalytiques et sont alors désignés *waste heat boilers*.
- Les **évaporateurs** (*evaporators*) concentrent des solutions aqueuses par évaporation ; cependant, ils peuvent désigner aussi des vaporiseurs ou *chiller*

II.4. Les différents types d'échangeurs installés à la Raffinerie RA2K

II.4.1. Les échangeurs tubulaires

Ils sont constitués de tubes dont la paroi forme la surface d'échange ; on distingue des échangeurs mono tube (serpentin), bi tubes (tubes coaxiaux/ « double tube »), faisceaux de tube enfermés dans une enveloppe appelée calandre (faisceau calandre / « shell & tubes »).

Pour augmenter le transfert du côté calandre on installe des chicane ; ces dernières rendent le chemin d'écoulement plus long et augmentent la turbulence.

II.4.1.1. Les échangeurs tubulaires à faisceau et calandre

Les échangeurs tubulaires sont constitués :

❖ Un faisceau tubulaire

Il est composé de deux à plusieurs centaines de tubes soudés ou dudgeonnés à leur extrémité sur une plaque



Figure. II.2: Exemple d'un faisceau tubulaire.

❖ Une calandre

Est un tube cylindrique de gros diamètre dans laquelle est placé le faisceau tubulaire.

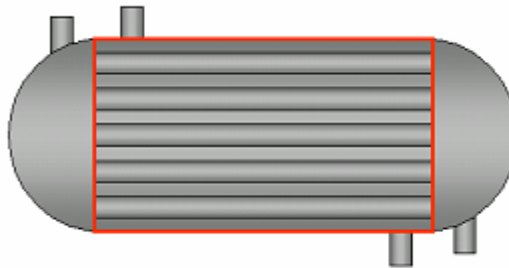


Figure. II 3: La calandre

❖ Une boîte de distribution

Est une boîte de retour sont fixées aux extrémités et servent de collecteur pour le fluide circulant dans les tubes.

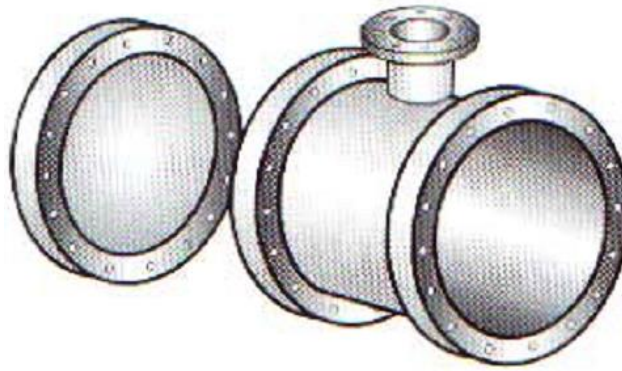


Figure .II.4: Une boîte de distribution.

La boîte de distribution peut porter une cloison qui sépare les chambres d'entrée et de sortie du fluide circulant à l'intérieur des tubes ce qui l'oblige à passer tout d'abord par une première moitié des tubes, ensuite ce fluide est récupéré par la boîte de retour et retourne par la seconde moitié : on dit que c'est un appareil à deux passes.

L'augmentation du nombre de cloisonnement permet au fluide de traverser successivement plusieurs sections du faisceau, ce qui a pour objet d'accroître la vitesse du fluide et d'augmenter ainsi le coefficient de transfert à l'intérieur des tubes.

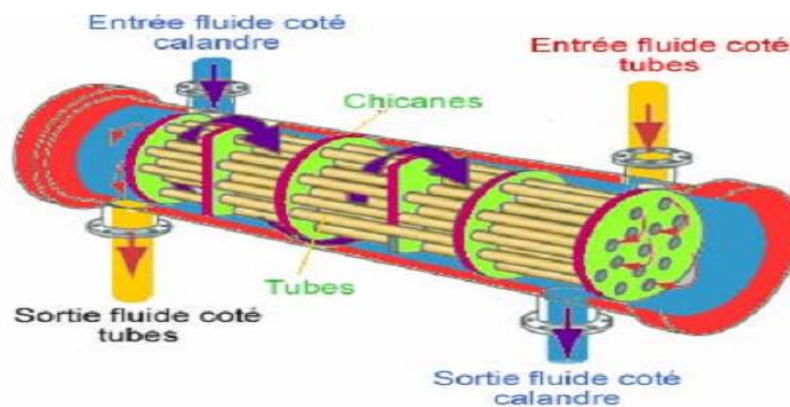


Figure. II. 5: Principe de l'échangeur tubulaire

❖ Une boîte de retour

Constituée par un métal identique à celui des tubes alors que les boîtes de distribution sont toujours en acier au carbone et protégées intérieurement par des revêtements ou des peintures lorsque le milieu est corrosif.

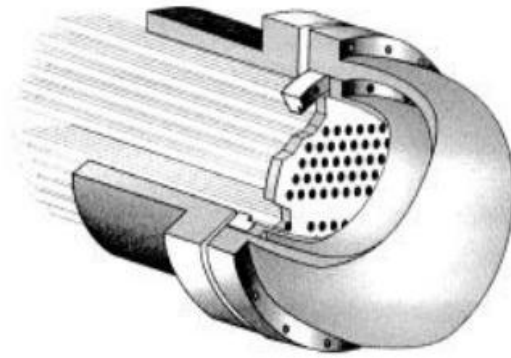


Figure .II.6: Une boîte de retour.

Les échangeur à faisceau et calandre portent aussi:

- **Chicane de la calandre** le faisceau de tubes porte également des chicanes transversales qui ont pour but :
 - Imposer au fluide une trajectoire en zigzag et allonger le chemin du fluide circulant dans la calandre ;
 - Créer la turbulence en augmentant la vitesse du fluide, et améliorer ainsi le transfert de chaleur à l'extérieur du tube ;
 - Assurer la rigidité du faisceau, pour éviter des phénomènes de vibration.

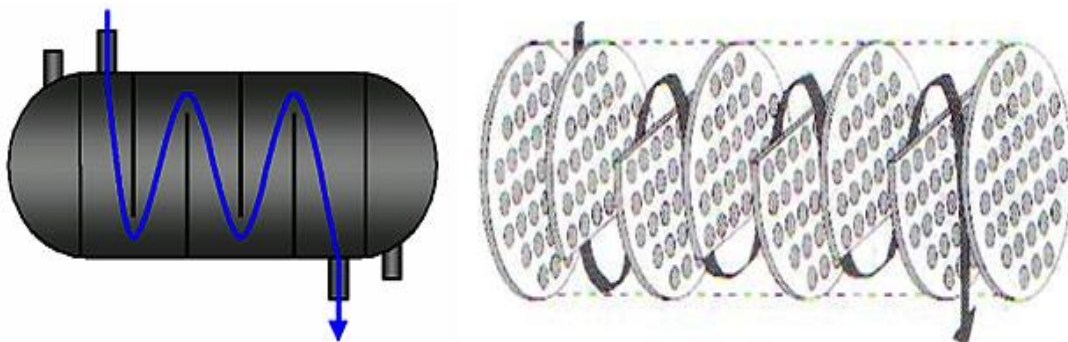


Figure. II.7: Chicane de la calandre.

- **Chicanes longitudinales** : Elles sont généralement constituées par une simple tôle insérée au milieu du faisceau. Cette disposition oblige le fluide à effectuer un aller et un retour dans la calandre et l'on a alors un appareil désigné par le terme «deux passes côté calandre».

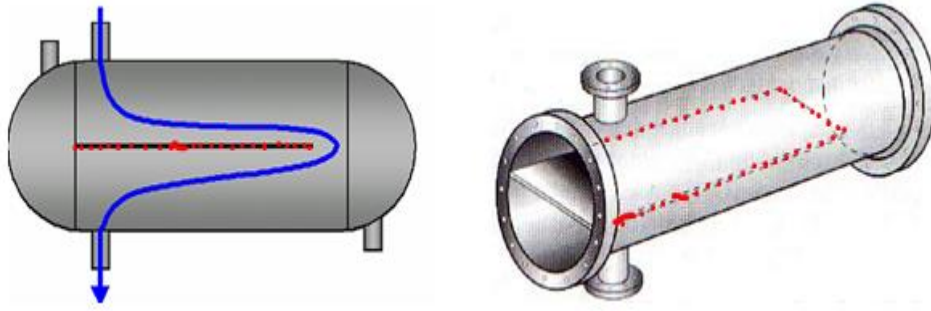


Figure II.8: Chicane longitudinales de la calandre.

La plupart des échangeurs à faisceau et calandre utilisés dans l'industrie du raffinage sont conçus dans le respect des normes *Standards of Tubular Exchanger Manufacturers Association*. Ils sont désignés succinctement en précisant les dimensions principales et le type, repéré par 3 lettres caractéristiques des éléments constitutifs.

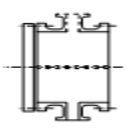
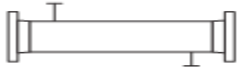

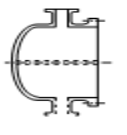

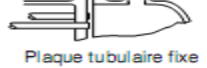
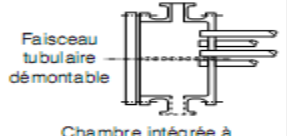

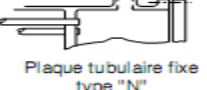
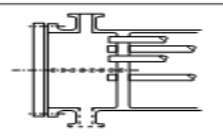
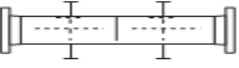
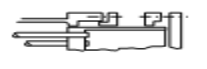
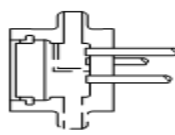
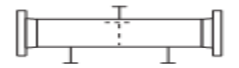
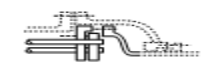


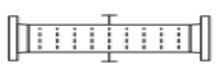
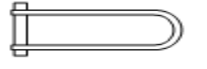

Type de chambre de distribution		Type de calandre		Type de fond de calandre	
A	 Chambre avec couvercle démontable	E	 Calandre à une passe	L	 Plaque tubulaire fixe type "A"
B	 Chambre "Bonnet"	F	 Calandre à deux passes avec cloison longitudinale	M	 Plaque tubulaire fixe type "B"
C	 Faisceau tubulaire démontable Chambre intégrée à une plaque tubulaire avec couvercle démontable	G	 Écoulement séparé	N	 Plaque tubulaire fixe type "N"
N	 Chambre intégrée à une plaque tubulaire avec couvercle démontable	H	 Double écoulement séparé	P	 Fond flottant ou tête flottante avec garniture externe
D	 Chambre à fermeture spéciale pour haute pression	J	 Écoulement divisé	S	 Fond flottant ou tête flottante avec contre bride démontable
		K	 Rebouilleur "Kettle"	T	 Fond flottant ou tête flottante à passage direct
		X	 Courants croisés	U	 Faisceau à tubes en U
				W	 Fond flottant ou tête flottante avec garniture externe à détecteur de fuite

Figure II.9: Différents combinaisons des échangeurs tubulaire selon TEMA.

Et parmi les assemblages les plus fréquents on peut citer :

➤ **Les échangeurs à plaques tubulaires fixes**

Les plaques sont directement soudées sur la calandre. De construction peu onéreuse, ces appareils permettent de loger le maximum de tubes à l'intérieur de l'enveloppe, mais ils ne peuvent être utilisés que si la différence entre les températures de peau des tubes et la calandre est suffisamment faible (inférieure à 30°C) pour que la dilatation ou la contraction du faisceau soit acceptable. Dans le cas où cette différence entraîne des contraintes importantes, des soufflets de dilatation doivent être utilisés.

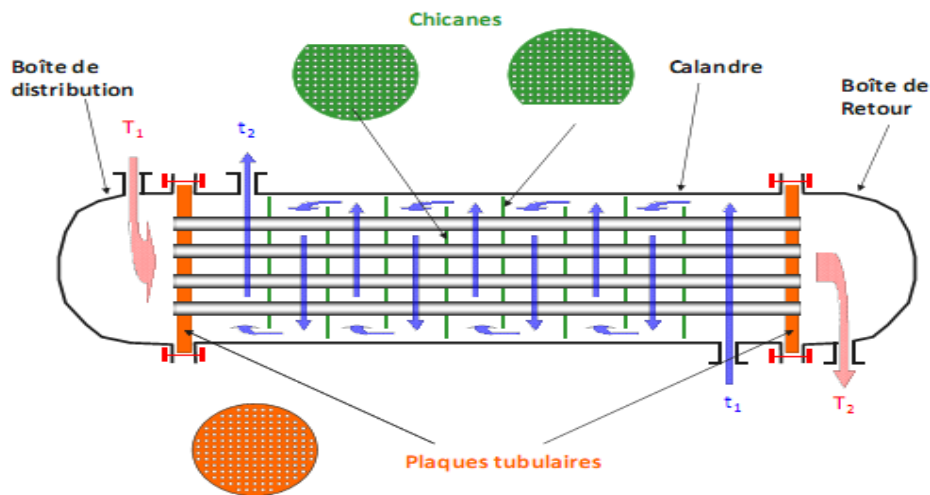
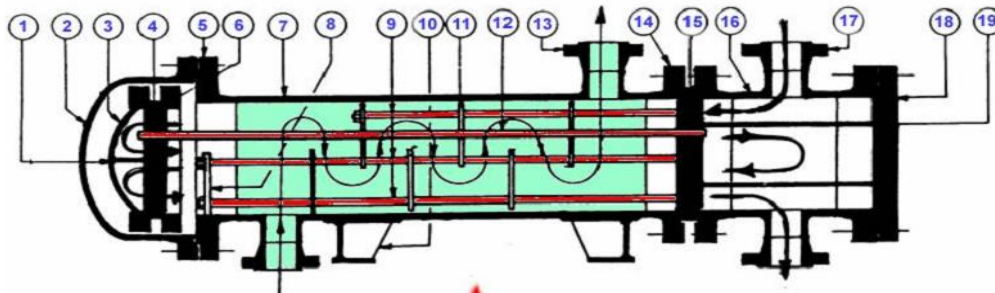


Figure II.10: Échangeur à plaque tubulaire fixe.

➤ Les échangeurs à tête flottante

L'une des plaques tubulaires est fixe, bloquée entre les brides de la calandre et de la boîte de distribution. La seconde plaque, d'un diamètre inférieur, porte la boîte de retour et peut coulisser librement à l'intérieur du capot qui ferme la calandre.

Ces appareils, permettant l'expansion thermique du faisceau ainsi que son nettoyage mécanique, constituent la presque totalité des échangeurs utilisés avec les tubes en U.



- | | |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> 1. cloison de couvercle de tête flottante 2. couvercle calandre 3. couvercle tête flottante 4. plaque flottante 5. bride calandre 6. contre bride de tête flottante 7. calandre 8. plaque support 9. entretoises et tirants 10. support de l'appareil | <ul style="list-style-type: none"> 11. chicane 12. tube de faisceau 13. piquage sur calandre 14. bride calandre 15. plaque fixe 16. boîte distribution 17. piquage sur boîte distribution 18. couvercle de boîte distribution 19. plaque partage sur boîte |
|--|---|

Figure. II.11: Échangeur à tête flottante.

➤ Les échangeurs à tubes en "U"

L'utilisation des tubes en forme d'épingles à cheveux supprime une plaque tubulaire, tout en conservant les propriétés d'expansion de la tête flottante.

Le nombre de tubes est plus faible que dans les autres appareils par suite du diamètre minimal de cintrage des tubes. Ces faisceaux seront utilisés à chaque fois que le fluide coté tube est propre exemple : Eau douce, Gaz, Gazole.

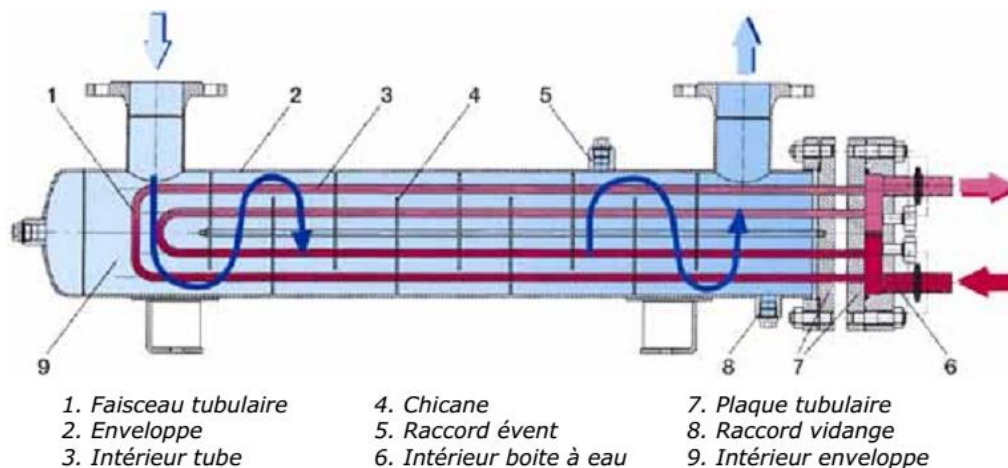


Figure .II.12: différent partie d'un échangeur à tube en "U".

II.5. Problème de fonctionnements

II.5.1. L'encrassement

L'accumulation des dépôts indésirables sur les surfaces des échangeurs de chaleur est habituellement appelée l'encrassement. Ces dépôts engendrent une résistance au transfert de chaleur et réduit donc l'efficacité de l'échangeur de chaleur. L'encrassement peut être une matière cristalline, des produits de réactions chimiques y compris la corrosion, ou de particules. La nature des dépôts dépend du fluide (liquide ou gaz) passant à travers l'échangeur de chaleur. Il peut être la masse de fluide lui-même qui provoque le problème de la formation de dépôts, par exemple, la décomposition d'un liquide organique, dans les conditions de température dans l'échangeur de chaleur. Le problème d'encrassement est produit par une certaine forme de contaminant dans le fluide, souvent à très faible concentration, par exemple, des particules solides ou des micro-organismes [20].



Figure II.13 : Bouchage des Tubes d'échangeur dû à l'encrassement.

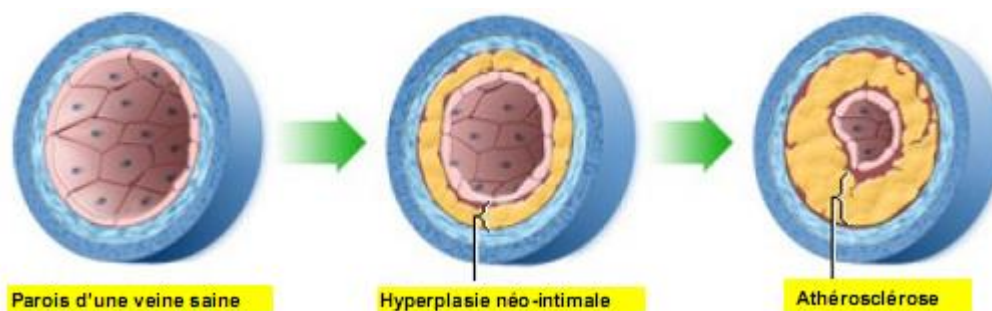


Figure II.14 : Développement de phénomène de l'encrassement.

II.5.1.1. L'effet de l'encrassement dans l'industrie pétrolière

L'encrassement peut provoquer :

- Une diminution des performances thermiques : les dépôts localisés sur la surface d'échange génèrent une résistance thermique supplémentaire ;
- Une augmentation des pertes de charge : augmentation de la résistance à l'écoulement avec l'augmentation de la rugosité de la surface ;
- Un environnement local favorable à la corrosion ;
- Un risque de contamination du fluide de process ;
- Des dépenses supplémentaires :
 - ✓ un coût de l'opération de nettoyage ;
 - ✓ Perte de production.

II.5.1.2. Types d'encrassements

Selon le mécanisme de dépôt, on peut avoir :

- **Encrassement particulaire** : Dépôt, puis accumulation de particules solides sur les surfaces d'échange ; Exemples : l'eau d'une chaudière, l'eau d'une tour de refroidissement (poussières, hydroxydes de fer), produits de combustion des fumées industrielles.
- **Corrosion** : Réaction chimique (ou électrochimique) entre la surface d'échange et le fluide en écoulement corrosion in situ ou corrosion ex situ (les produits de corrosion sont créés ailleurs).
- **Entartrage** : Phénomène rencontré surtout dans les échangeurs refroidis à l'eau, dans les unités de dessalement d'eau de mer, dans les chaudières, ...
- **Encrassement biologique** : Les micro-organismes (bactéries, algues,...), créent un film au contact de la surface thermique.
- **Encrassement par réaction chimique** : Réaction chimique qui se déroule près de la surface d'échange suivie par le dépôt des produits de cette réaction (polymérisation, craquage des hydrocarbures, pasteurisation du lait,...).
- **Encrassement par solidification** : Givre (contact entre liquide et surface d'échange sous-refroidie)

II.5.1.3. Prévention de l'Encrassement

Il existe 2 techniques de nettoyage : mécanique et chimique

- Selon que la procédure se déroule pendant le fonctionnement de l'échangeur ou son arrêt, elle sera dite on line ou off line quel que soit la technique utilisée, deux objectifs sont visés :
 - Amélioration notable des performances,
 - Augmentation de la durée de service entre deux arrêts programmés (pour maintenance).

II.5.2. Corrosion

La corrosion est une dégradation des matériaux sous l'action du milieu ambiant, on peut le traduire par un processus de l'oxydoréduction entre le métal et le milieu corrosif.

Les mécanismes de dégradation des matériaux métalliques et non métalliques sont pratiquement toujours différents dans leur principe mais ils conduisent au même résultat pratique, c'est-à-dire à la destruction du matériau. On distingue deux types de corrosion :

- **Corrosion généralisée** : qui se produit avec la même vitesse sur toute la surface en contact avec le milieu corrosif.
- **Corrosion localisée** : qui se produit avec des vitesses différentes à divers endroits de la surface du métal.

II.5.3. Vibrations

Les échangeurs de chaleur sont soumis à leurs propres vibrations générées par l'écoulement des fluides circulant dans la calandre.

On peut citer également les vibrations classiques induites par les chocs,...

En général, les vibration d'un système sont représentées par un ensemble masse / ressort (raideur) permettant de déterminer les fréquences de raisonance de ce système.

Durant notre stage, nous nous sommes intéressés par l'étude de phénomène de corosion des echangeurs et surtout l'échangeur 100-E-115A/B.

II.6. L'échangeur 100-E-115A/B

Le refroidisseur à eau 100-E-115A/B est considéré comme l'un des équipements stratégiques dans l'unité de production (U100), vu son importance de refroidissement de la coupe Naphta avant de l'envoyer vers stockage.

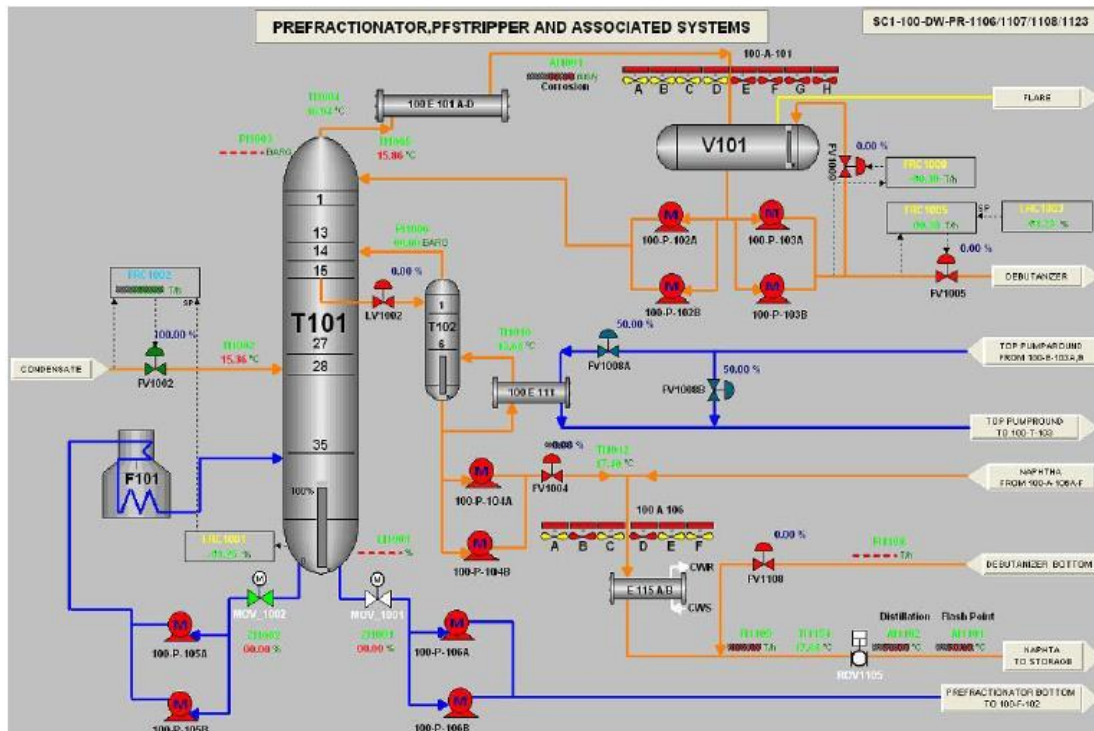
Dès le démarrage du complexe jusqu'à aujourd'hui, l'équipement a subi des opérations de maintenance tel que le nettoyage périodique de ces éléments et le retubage total de ses faisceaux en 2016, afin d'assurer la bonne efficacité de celui-ci et de maintenir une production toujours soit maximale.

Le problème qui se pose au niveau de cet équipement est l'encrassement continu de celui-ci côté eau jusqu'à l'obstruction total des tubes suivi d'une dégradation du matériau de ces derniers, suite à la mauvaise qualité de l'eau de refroidissement utilisée.

Ce problème conduit au mauvais transfert de chaleur et provoque une diminution de l'efficacité de l'équipement et l'augmentation de la température du Naphta vers stockage, ce qui engendre une diminution du taux de marche de l'unité, donc un manque de production.

II.6.1. Description et rôle de l'échangeur E-115A/B [21]

Le rôle de l'échangeur E-115A/B est le refroidissement de la coupe naphta sortant de la batterie des aéro-réfrigérants 100-A-106 A-F à 50°C (design). Cette coupe du naphta est un mélange du naphta de stripper T-102 à travers la pompe 100-PM-104 et mélangé avec le naphta issue de tête de la colonne de distillation atmosphérique T-103, ce mélange représente 70% de la quantité du naphta vers stockage. Le naphta refroidis à 40°C (design au niveau de cet échangeur est mélangé avec le naphta (30%) issu de fond de colonne de débutaniseur T- 201 et envoyés vers stockage.



Source : Salle DCS – Complexe RA2K

Figure. II.15 : Emplacement de l'échangeur 100-E-115A/B dans l'unité 100.

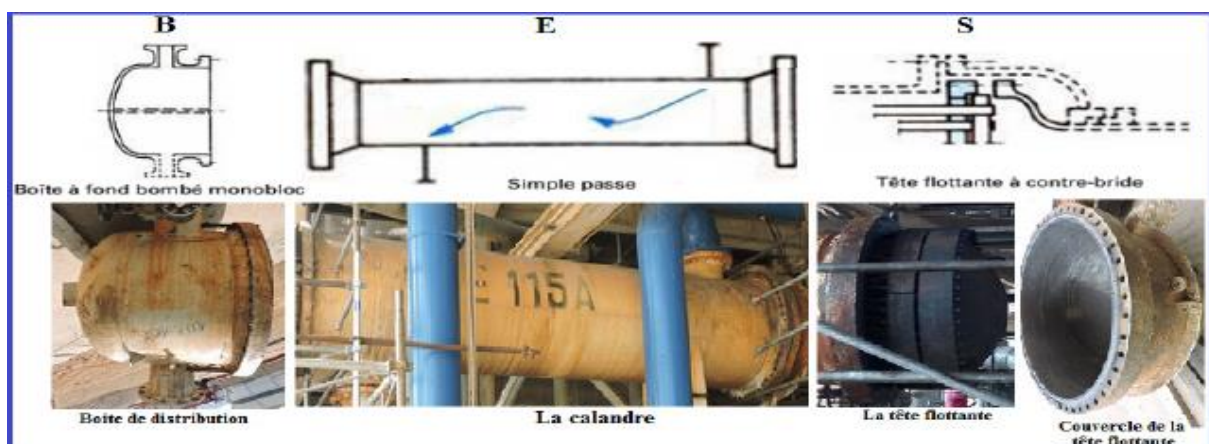


Source : Service Inspection, Département Technique–RA2K

Figure II.16 : L'échangeur 100-E-115A/B.

II.6.2. Description et nomenclature de l'équipement selon le standard TEMA (Tubular Exchangers Manufacturers Association)

Selon le classement du standard TEMA, le 100-E-115 A/B est un échangeur à faisceau-calandre de type BES. Il est constitué essentiellement d'un faisceau de 860 tubes (04 passe), sa boîte de distribution démontable de forme bonnet (type B), circuit du fluide à l'intérieur de la calandre à une (01) passe (type E) avec une tête flottante (Type S) avec une contre bride démontable. Le nettoyage du refroidisseur est facilement réalisable parce que son faisceau tubulaire est démontable. L'ensemble d'échangeurs E115 A/B est équipé des quatre côtés de By-pass pour permettre d'éventuelles interventions sans arrêt de l'unité.



Source : Service Inspection, Département Technique – Complexe RA2K

Figure. II .17 : classement de l'échangeur 100-E-115 A/B selon le code Américain TEMA.

II.6.3. Paramètres de fonctionnement

Tableau II.1 : Paramètres de service de l'échangeur E-115A/B (design).

	<i>Coté calandre (Naphta)</i>	<i>Coté tubes (Eau)</i>
<i>Température entrée (°C)</i>	50	35
<i>Température sortie (°C)</i>	40	42
<i>Débit (Kg/h)</i>	417069	313542
<i>Pression entrée (kg/cm2)</i>	7,17	4,90

Source : Service fabrication, Départ Production-RA2K

Tableau II.2 : Paramètres de service de l'échangeur E-115A/B (actuels)

	<i>Coté calandre (Naphta)</i>	<i>Coté tubes (Eau)</i>
<i>Température entrée (°C)</i>	44	28
<i>Température sortie (°C)</i>	39	35
<i>Débit (Kg/h)</i>	390000	260000
<i>Pression entrée (kg/cm2)</i>	6,8	1,4

Source : Service fabrication, Départ Production-RA2K

II.6.4. Historique de l'équipement

Selon les rapports d'inspection du département technique, l'historique des problèmes rencontrés au niveau de l'échangeur 100-E-115A/Best comme suit [22] :

➤ **Du 02/07/2012 au 11/07/2012**

• **Les constatations**

Suite à une visite réglementaire interne et externe avec l'ENACT, il a été constaté qu'il y a un encrassement excessif constaté à l'intérieur des tubes de l'équipement.

• **Travaux et recommandations réalisés**

- Nettoyage mécanique (avec tube lisse de diamètre 1/2"), puis nettoyage à l'eau HP ;

- Réalisation des tests côté tube et côté calandre et isolation des tubes fuyards avec des bouchons coniques en acier au carbone.

- **Arrêt programmé Septembre/Octobre 2013**
 - **Les constatations**
 - Encrassement excessif à l'intérieur des tubes suite à une visite réglementaire interne et externe ;
 - Dégradation partielle de la protection passive.

 - **Travaux et recommandations réalisés**
 - Dépose des éléments de l'équipement (faisceau, les boîtes et les têtes flottantes) ;
 - Nettoyage mécanique interne des éléments de l'équipement (faisceau, calandre, les boîtes et les têtes flottantes) ;
 - Brossage manuelle et peinture sur la surface des plaques tubulaires ;
 - Sablage et peinture anticorrosion au niveau de la surface interne des boîtes de distribution et têtes flottantes ;
 - Installation des anodes sacrificielles au niveau des boîtes de distribution et des têtes flottante.
 - Réalisation des tests côté tube et côté calandre et isolation de 09 nouveaux tubes fuyards avec des bouchons coniques en acier au carbone.

- **Du 27/07/2015 au 07/08/2015**
 - **Les constatations**
 - Mauvais refroidissement du produit par l'équipement ;
 - Encrassement continu des éléments de l'équipement et particulièrement côté tube ;
 - Corrosion avancée des tubes ;
 - Corrosion superficielles sur les boîtes de retour et têtes flottantes ;
 - Consommation importante des anodes sacrificielles ;
 - Réduction de la surface d'échange due à l'augmentation de nombre des tubes obturés qui a dépassé largement les 10% ;

• Travaux et recommandations réalisés

- Démontage et nettoyage interne des éléments de l'équipement au jet cleaner;
- Réalisation des tests côté tube et côté calandre et isolation de 150 nouveaux tubes fuyards avec des bouchons coniques en acier au carbone ;
- Protection de toute la boulonnerie contre les agressions atmosphériques par broissage et graissage.

• Recommandations à réaliser

- Prévoir le retubage des 02 équipements de l'échangeur dans une saison froide (le retubage d'un seul équipement n'assure pas une longue durée de vie de ce couple d'échangeur, il est souhaitable de réaliser le retubage de deux refroidisseurs dans un même intervalle du temps) ;
- L'achat d'un nouvel élément de réserve (faisceaux tubulaires) conforme à ce type d'échangeur ;
- Changement des anodes sacrificielles à l'identique dans un prochain arrêt annuel suivi d'une protection passive sur les surface internes de l'échangeur.

➤ Du 07/ 02/ 2016 au 09/05/2016**• Les constatations**

- Fuite interne ;
- Présence d'un dépôt sur le fond de la calandre d'une épaisseur de 25 mm ;
- Corrosion superficielles sur la paroi de la calandre ;
- Augmentation du taux d'obstruction des tubes à 60 %.

• Travaux et recommandations réalisés

- Nettoyage mécanique de la calandre, le couvercle de la tête flottante et la boîte de distribution ;
- Changement des anodes sacrificielles suivi d'une protection passive ;
- Retubage total des faisceaux de l'échangeur au niveau de l'atelier SOMIK;
- Test par ressuage réalisé par l'organisme étranger COMISK sur le soudage de l'action de retubage, de l'équipement 100-E 115 A/B au niveau de l'atelier chaudronnerie SOMIK ;

- Réparation de 40 cordons de soudure imperfectionnés, par meulage et rechargement ;
- Après la réparation des cordons de soudure imperfectionnés, réalisation d'un deuxième test par ressuage par le même organisme étranger COMISK affirmant un résultat satisfaisant ;
- Réalisation d'un test hydraulique (essai de résistance) après opération de retubage ;
- Réalisation des 03 tests (test de résistance côté calandre, test d'étanchéité côté tubes, test d'étanchéité côté calandre), tests concluants ;
- Remise de l'équipement en service.

➤ **Mini arrêt 2017 Du 08/07/2017 au 14/07/2017**

• **Les constatations**

- Encrassement important côté tubes (Obstruction partiel du faisceau à environ de 80 %) ;
- Consommation importante des anodes sacrificielles ;

• **Travaux et recommandations réalisés**

- Nettoyage interne des faisceaux par la pompe HP ;
- Nettoyage mécanique de la calandre, le couvercle de la tête flottante et la boîte de distribution ;
- Réalisation des trois tests ;
- Remise de l'équipement en service.

II.6.4. Les causes de mauvais fonctionnement de l'échangeur

II.6.4.1. Qualité de l'eau de refroidissement

La qualité de l'eau de refroidissement doit répondre aux exigences minimales représentées dans le tableau suivant :

Tbleau II.3 : Exigences et Spécification d'eau de refroidissement

<i>Désignation</i>	<i>Valeur</i>	<i>Désignation</i>	<i>Valeur</i>
<i>Chlorures Cl^-</i>	< 200 mg/l	<i>Mg⁺⁺</i>	< 0.05 mg/l
<i>Fer Total</i>	< 0.3 mg/l	<i>MES</i>	< 50 mg/l
<i>TDS</i>	< 750 mg/l	<i>pH</i>	< 7.8
<i>Sulfates SO_4^{2-}</i>	< 250 mg/l	<i>Température</i>	Max 30°C
<i>Hydrocarbures</i>	< 1000 mg/l	<i>Conductivité</i>	50~600 μ sm/cm

Pour confirmer cette spécification la raffinerie RA2K utilise deux critères :

- Une Analyse chimique journalière au laboratoire pour vérifier les constituants chimiques de l'eau de refroidissement.
- Calcul de l'indice de RYZNER, il permet de déterminer la tendance entartrant ou corrosive de l'eau vis-à-vis de l'acier à une température donnée.

Nature de l'eau selon l'indice de RYZNER :

- $5.6 < IR < 6.2$ l'eau est incrustante
- $6.3 < IR < 6.8$ l'eau est neutre
- $6.9 < IR < 7.5$ une légère corrosion à des températures élevées
- $7.6 < IR < 9$ forte corrosion

II.6.4.2. Type de matériau utilisé dans l'échangeur E115 A/B

- **Acier au carbone A-179M**

C'est le matériau de construction le plus utilisé pour les structures en contact avec eau de mer car ses propriétés mécaniques sont bonnes, il est d'emploi facile et son coût initial est bas.

L'acier au carbone non protégé subit en eau de mer une corrosion généralisée, son comportement varié suivant son exposition ;

La nuance A-179 M est un acier à base de Carbone utilisé pour la construction des tubes des échangeurs. Ces derniers sont étirés à froid et non soudés.

II.6.4.3. Conditions de fonctionnement de l'échangeur

Les principaux facteurs de corrosion de l'acier au carbone sont :

- **Oxygène dissous et vitesse de circulation** : Le premier facteur est l'oxygène dont la teneur est fonction en particulier de la température. Il est le plus important facteur qui régit la corrosion de l'acier au carbone en eau. Le second facteur est la vitesse de circulation dont dépend directement le renouvellement de l'oxygène à la surface du métal. L'oxygène favorise l'attaque de l'acier par de polarisation cathodique.
- **Température** : L'augmentation de température, augmente la vitesse de corrosion de l'acier au carbone.
- **pH** : La vitesse de corrosion dépend très peu du PH dans les domaines $\text{pH} < 4$ l'acier au carbone subit une corrosion acide.
- **Ions Chlorure** : L'acier au carbone est très sensible à la corrosion par les ions Chlorure.
- **Conductivité électrique** : La forte conductivité électrique de l'eau joue un rôle important dans la corrosion galvanique de l'acier au carbone.
- **Formation de dépôts** : Peut aggraver la corrosion localisée au point de ruptures de dépôt.

II.7. Conclusion

Quel que soit la technologie des échangeurs de chaleurs, ils rencontrent pendant leurs services plusieurs problèmes tels que l'encrassement ou la corrosion. Cette dernière reste un axe de recherche dans le domaine industriel à cause de cout de défaillance élevée.

Etude expérimentale

Chapitre III

Matériaux, conditions et techniques expérimentales

III.1. Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales et électrochimiques, utilisées dans cette étude. Une description du matériau, de l'électrolyte et du montage, permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats.

III.2. Méthodes expérimentales

La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation d'un grand nombre de méthodes expérimentales pour déterminer le taux de corrosion et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de l'attaque du métal.

III.2.1. Techniques électrochimiques

Les méthodes électrochimiques peuvent être classées selon deux groupes :

- Les méthodes stationnaires
- Les méthodes non-stationnaires dites transitoires.

D'un point de vue phénoménologique, la caractérisation de l'adsorption de composés est possible par le suivi dans le temps du potentiel en circuit ouvert. On obtient par cette mesure une caractérisation de la modification de l'interface métal/milieu. L'aspect plus quantitatif (tracé de courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance) permet, quant à lui, d'accéder à des valeurs de paramètres physiques décrivant l'état du système (courant de corrosion, taux d'inhibition, capacité de double couche, résistance de transfert de charge).

III.2.1.1. Techniques stationnaires

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ; elles prennent en compte tous les couples redox dans la solution.

III.2.1.1.1. Mesure du potentiel d'abandon

La mesure du potentiel d'abandon est l'une des techniques électrochimiques les plus simples permettant de suivre l'évolution du potentiel d'un matériau immergé dans un milieu. Elle consiste à mesurer la différence de potentiel entre le matériau lui-même et une électrode de référence. La valeur et le signe du potentiel dépendent de la composition du matériau, de la température et de l'hydrodynamique de l'électrolyte.

Les courbes de la (Figure III.1) illustrent les différents cas de l'évolution du potentiel dans le temps (évolution du potentiel en fonction du temps d'immersion).

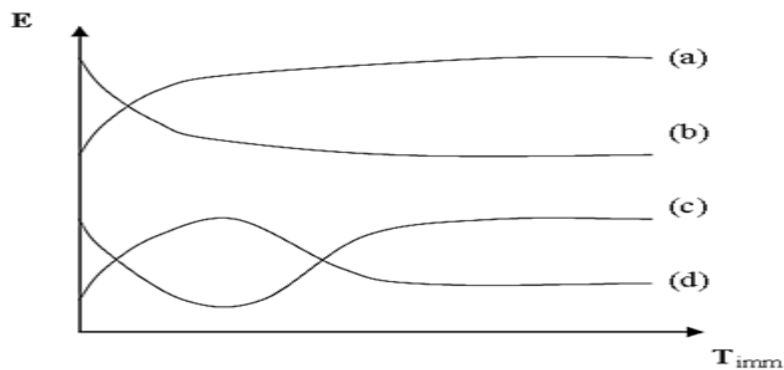


Figure.III.1 : Courbes types potentiel/temps d'immersion : $E=f(t)$.

Courbe a : le potentiel augmente au cours du temps, c'est le cas d'une passivation ;

Courbe b : Le potentiel devient de plus en plus anodique, c'est le cas d'une attaque par dissolution continue du métal ;

Courbe c : Le potentiel devient d'abord négatif (anodique) puis tend vers des valeurs plus positives, c'est le cas d'un début d'attaque suivie d'une passivation ;

Courbe d : Le potentiel devient d'abord plus noble puis tend vers de valeurs plus négatives. Il s'agit d'un métal qui se passive mais la couche de passivation formée est instable [23].

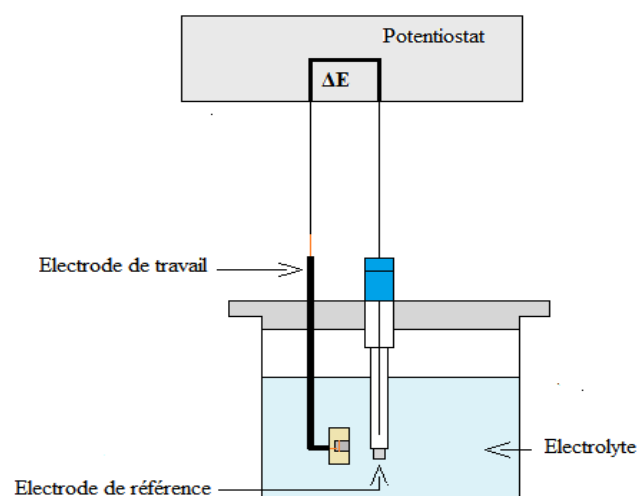


Figure.III.2 : Schéma de montage permettant l'enregistrement du potentiel de corrosion d'un alliage.

III.2.1.1.2. Courbes de polarisation

Les courbes courant-tension stationnaires permettent d'estimer la vitesse de corrosion et d'appréhender la formation de couches protectrices et/ou de films inhibiteurs. Cet effet peut se caractériser sur ces courbes par l'invariance du courant sur un large domaine de surtension appliquée. Le courant de corrosion (i_{corr}) peut être calculé à partir de l'équation de Stern et Geary :

$$i_{\text{corr}} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,3R_p(\beta_a + \beta_c)} \quad (\text{III.1})$$

Dans cette expression, β_a et β_c sont les pentes de Tafel anodique et cathodique et R_p est la résistance de polarisation. Dans le cas particulier où le système est contrôlé par la diffusion, le courant de corrosion peut être calculé en utilisant la pente de Tafel de la partie contrôlée par l'activation, selon l'équation [24] :

$$i_{\text{corr}} = \frac{\beta_a}{2,3R_p} \quad (\text{III.2})$$

- **Détermination de la vitesse de corrosion**

- **Méthode d'extrapolation des droites de Tafel**

Cette méthode détermine la densité de courant de corrosion et la vitesse de corrosion. Les courbes $\log i=f(E)$ qui représentent la variation du logarithme de la densité de courant en fonction du potentiel présentent deux droites dites "droites de Tafel" (Fig. III.3), et cette densité peut être déterminée à partir de la relation suivante [25] :

$$i_{\text{corr}} = \left[\frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,3(\beta_a + \beta_c)} \right] \left(\frac{\Delta i}{\Delta E} \right) \quad (\text{III.3})$$

Où β_a et β_c les coefficients de Tafel anodique et cathodique.

Sur le plan quantitatif, la mesure du courant, rapportée à la surface de l'électrode, permet de remonter à la vitesse de corrosion par un calcul basé sur l'application de la loi de Faraday selon l'équation (III.4) [23].

La quantité de substance oxydée ou réduite à chaque électrode pendant une électrolyse est directement proportionnelle à la quantité d'électricité passant par la cellule, la vitesse de

corrosion peut être reliée directement à la densité du courant de corrosion par la relation suivante :

$$V_{\text{corr}} = \frac{M \cdot t \cdot i_{\text{corr}}}{n \cdot F} \quad (\text{III.4})$$

V_{corr} : vitesse de corrosion (g/sec.cm²) ;

M : masse atomique (g/mole) ;

t : temps d'immersion du métal dans la solution (seconde) ;

i_{corr} : densité du courant de corrosion (A/cm²) ;

F : nombre de Faraday (96500 coulombs/mole) ;

n : nombre d'électrons (valence).

L'intersection des droites de Tafel donne i_{corr} et E_{corr} (Fig. III.3)

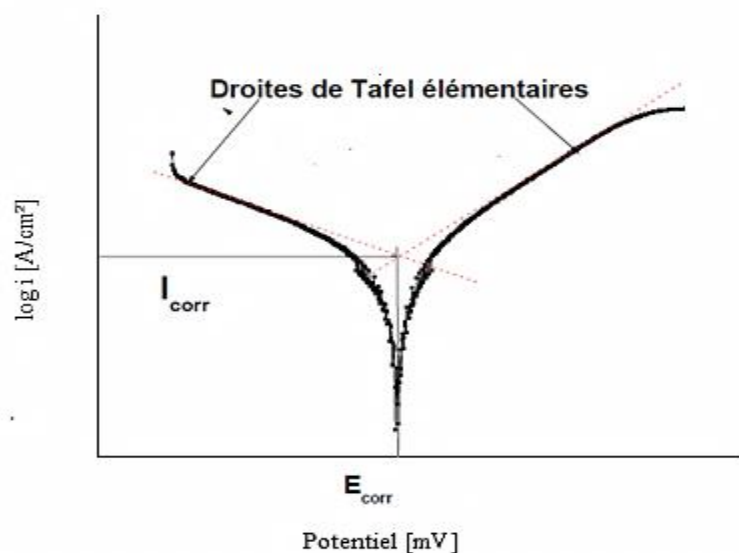


Figure.III.3 : Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.

III.2.1.2. Technique transitoire (La spectroscopie d'impédance électrochimique)

Les techniques dites non-stationnaires ou transitoires sont basées sur la perturbation des grandeurs physiques du système électrochimique de sorte que la réponse du système puisse être analysée dans un domaine linéaire invariant dans le temps. Ces techniques ont été développées afin de pallier un certain nombre de contraintes apparues lorsque l'on veut calculer la vitesse

de corrosion d'un métal ou lorsque l'on étudie les mécanismes réactionnels mis en jeu. Si une étude stationnaire suffit parfois, elle se révèle nettement insuffisante quand le degré de complexité du système électrochimique s'accroît [26].

III.2.1.2.1. Principe de phénomènes

Lors de la mise en contact d'une électrode et d'un électrolyte, différents phénomènes physiques et physico-chimiques s'amorcent, chacun suivant sa propre cinétique, et conduisent le système vers un équilibre thermodynamique. Ces phénomènes vont dépendre en partie du potentiel de surface de l'électrode et de celui présent au sein de la solution. Du côté de l'électrode, le potentiel est constant en tout point de la surface. Par contre, dans la solution. Ce qui a pour conséquence de créer une variation de potentiel et de courant dans l'électrolyte, qui conduit au concept de résistance d'électrolyte, l'électrode de référence et la contre-électrode sont placées relativement loin de la surface de l'électrode de travail.

❖ Phénomènes de l'interface

L'interface peut être le siège de différents processus [27].

- ✓ Transfert de charge (processus redox) ;
- ✓ Transport de matière (par diffusion, migration, convection) ;
- ✓ Réactions d'électro-sorption ou d'électro-désorption d'intermédiaires réactionnels ou d'espèces en solution ;
- ✓ Réactions chimiques superficielles ou en volume.

III.2.1.2.2 Interprétation des diagrammes de Nyquist

• Transfert de charge

La plupart des modèles définissant l'interface électrolyte/électrode considèrent que le courant faradique I_F et le courant de charge de la double couche I_c peut être dissocié dans l'expression globale du courant I traversant le système [28], soit :

$$I = I_F + I_c \quad (\text{III.5})$$

L'interface peut être représentée, dans le cas de perturbations de faibles amplitudes, par un arc de cercle dans le plan de Nyquist, et être modélisée par un circuit électrique équivalent, dit de Randles (Fig. III.4).

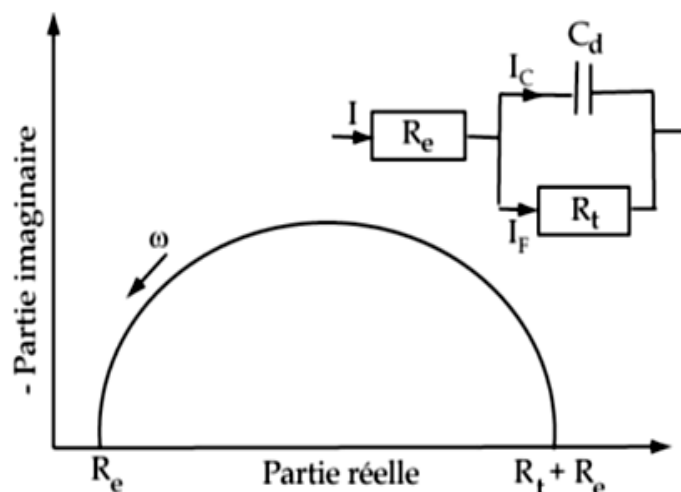


Figure.III.4 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent [29].

La résistance R_e du circuit de Randles correspond à la résistance de l'électrolyte de conductivité finie. Sur le diagramme de Nyquist, lorsque la fréquence tend vers l'infini ($\omega \rightarrow \infty$), la valeur de l'impédance totale du système correspond uniquement à la résistance de l'électrolyte. Le phénomène de charge de l'interface électrode/solution provoque l'apparition d'un courant capacitif (représenté par la capacité notée C_d). La résistance de transfert de charges R_t est, quant à elle, traversée par le courant faradique.

- **Hétérogénéités de surface**

Dans certains cas, la modélisation, par un circuit électrique équivalent, de la boucle capacitive en hautes fréquences est difficile à cause de la présence d'hétérogénéités à la surface de l'électrode [29]. Les sites de réaction ne sont alors pas uniformément distribués et le demi-cercle représentant la résistance de transfert de charges et la capacité de la double couche dans le plan de Nyquist est aplati (Fig. III.5). La modélisation du comportement de la double couche par une capacité devient imparfaite. Il convient alors d'ajouter à cette capacité une constante de temps, nommée élément déphase constante (CPE), qui est représentée par la valeur α . Si α est proche de 0, la CPE représente une résistance, si elle est proche de -1, le comportement est celle d'une inductance et enfin pour $\alpha = 0,5$, le résultat est équivalent à l'impédance de diffusion de Warburg [29].

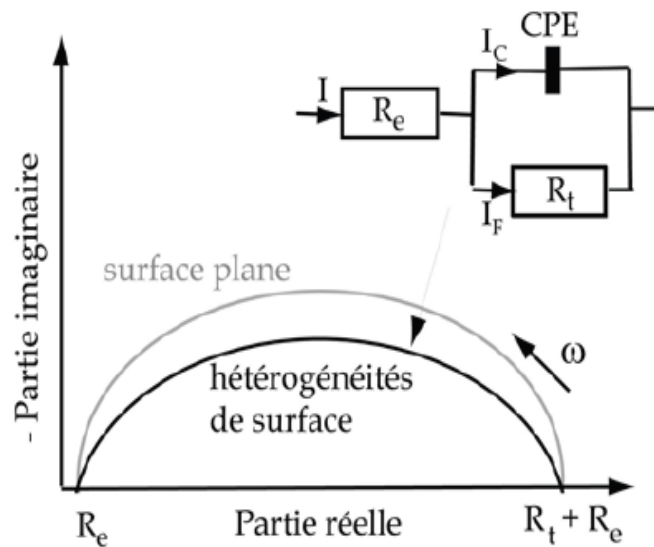


Figure.III.5 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode de surface hétérogène et circuit électrique équivalent [29].

- **Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie**

Lorsque le transport de matière à l'intérieur d'une couche d'épaisseur infinie limite l'oxydation de l'alliage, l'impédance, dans le plan de Nyquist, est représentée par une boucle capacitive, liée au transfert de charge, pour les hautes fréquences et par une droite formant un angle de 45° avec l'axe des abscisses pour les basses fréquences (Fig.III.6). Celle-ci correspond à la diffusion des espèces à travers la couche d'épaisseur infinie (à travers l'électrolyte immobile par exemple) [28].

Le schéma électrique de l'impédance totale correspond à une capacité (celle de la double couche, C_d) en parallèle avec l'impédance de diffusion, W , montée en série avec la résistance de transfert de charge, R_t .

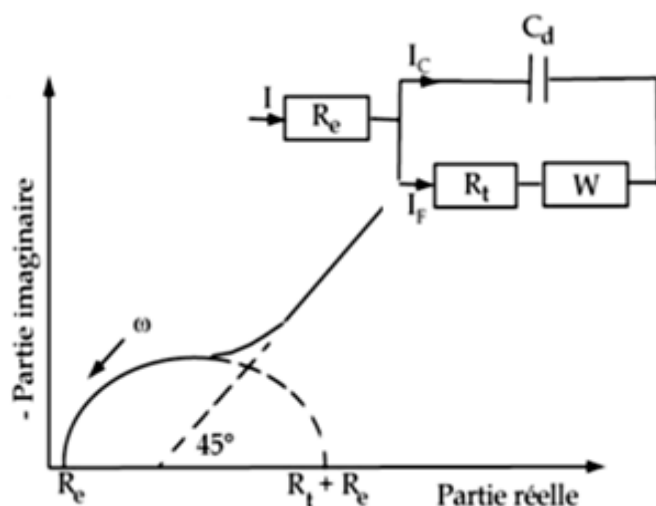


Figure.III.6 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie est le processus limitant la corrosion et circuit électrique équivalent [29].

- **Electrode poreuse**

Lorsque la couche formée à l'interface métal/électrolyte est poreuse, la diffusion à travers cette dernière peut être le processus limitant. Dans ce cas, le diagramme d'impédance représenté dans le plan de Nyquist présente une droite de diffusion en hautes fréquences, qui forme un angle de $22,5^\circ$ avec l'axe des abscisses (Fig.III.7).

L'impédance de Warburg, W , est alors remplacée dans le circuit électrique équivalent, par l'impédance de diffusion à travers des pores macroscopiques, notée Z_D [30].

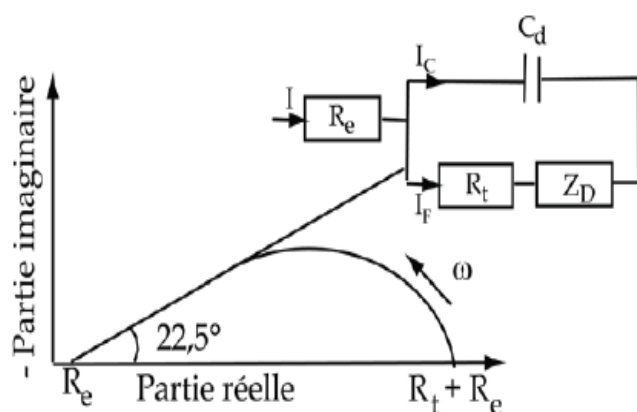


Figure.III.7 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une électrode poreuse et circuit électrique équivalent [30].

- **Etape d'adsorption**

Dans les processus de corrosion, une étape intermédiaire d'adsorption d'une espèce peut avoir lieu à l'électrode. Celle-ci se manifeste sur le diagramme d'impédance, représenté dans le plan de Nyquist, par une boucle inductive (Fig. III.8) [29]. Elle est modélisée par une résistance R et une inductance L en parallèle avec le circuit de Randles.

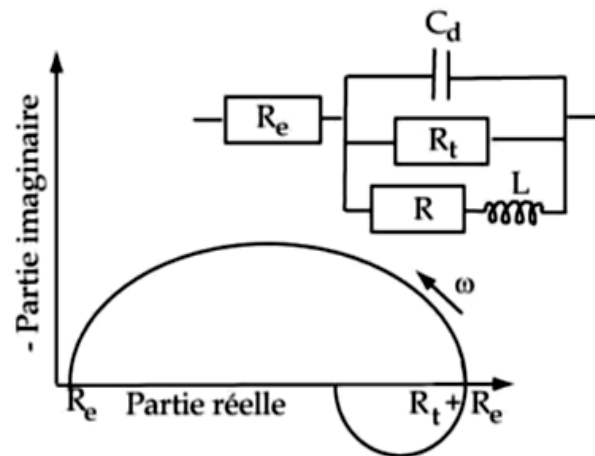


Figure.III.8 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent [29].

Les processus lents, par exemple la diffusion, sont représentés en basses fréquences. Ainsi, une boucle inductive présente en basses fréquences signifie que le processus d'adsorption est limité par la diffusion.

III.3. Conditions expérimentales

Nous allons établir un plan de travail pour déterminer les causes du phénomène de corrosion et trouver un remède à ce problème selon le plan de travail suivant :

- Vérifier et confirmer le milieu responsable de la corrosion dans les tubes de l'échangeur 100-E-115 A/B.
- Analyse de l'eau de refroidissement circulante dans le côté tube de l'échangeur (sans et avec l'inhibiteur ajouté) et naphta circulante dans le côté calandre ;
- Étude de la corrosion sur le matériau (acier au carbone A179M).
- Vérifier l'efficacité de l'inhibiteur (NALCO 3DT222) de corrosion ajouté à l'eau de refroidissement circulante dans le côté tube de condenseur 100-E-115 A/B.

III.3.1. Matériaux utilisés

Le matériau utilisé dans cette étude est :

- Un acier au carbone A179M.

III.3.1.1. Composition chimique

- Un acier au carbone A179M

La composition chimique de l'acier au carbone A179M est résumée dans le tableau :

Tableau III.1 : Composition chimique de l'acier au carbone A179M.

<i>Elément</i>	<i>C</i>	<i>Mn</i>	<i>P</i> ≤	<i>S</i> ≤	<i>Si</i> ≤
<i>Composition</i> %	0.06- 0.18	0.27- 0.63	0.035	0.035	0.25

III.3.1.2. Préparation d'électrode de travail

Lors de ce travail de recherche, nous avons utilisé d'échantillon de 1 cm² de surface d'un tube d'échangeur, relié par un fil conducteur couvert par une matière isolante.

- **Enrobage des échantillons**

Avant de passer le matériau en expérience, on doit lui faire subir un procédé classique d'enrobage avec une résine synthétique non attaquable par les acides et les bases. Sur l'une de ses bases on soude un fil conducteur en cuivre, et il ne nous reste qu'une seule face nue de l'échantillon, celle à exploiter.

- **Préparation de la surface à étudier**

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, la surface à étudier subit, avant chaque essai, un prétraitement, qui consiste à :

- Un polissage mécanique à l'aide de papier abrasif à différentes granulométries (100, 150, 320, 600, 800, 1000, 1200, 1500 et 2000). C'est une opération qui consiste à rendre la surface lisse et brillante en supprimant les fissures, les aspérités et toutes les impuretés (produits de corrosion).

- Rinçage à l'eau distillée pour nettoyer la surface après l'abrasion mécanique.
- Rinçage à l'acétone : c'est un dégraissage chimique qui élimine les corps indésirables.
- Rinçage à l'eau distillée pour éliminer les traces d'acétone.
- Séchage à l'air chaud pour éviter toute sorte de réaction entre l'eau distillée et la surface de l'échantillon avant les mesures.

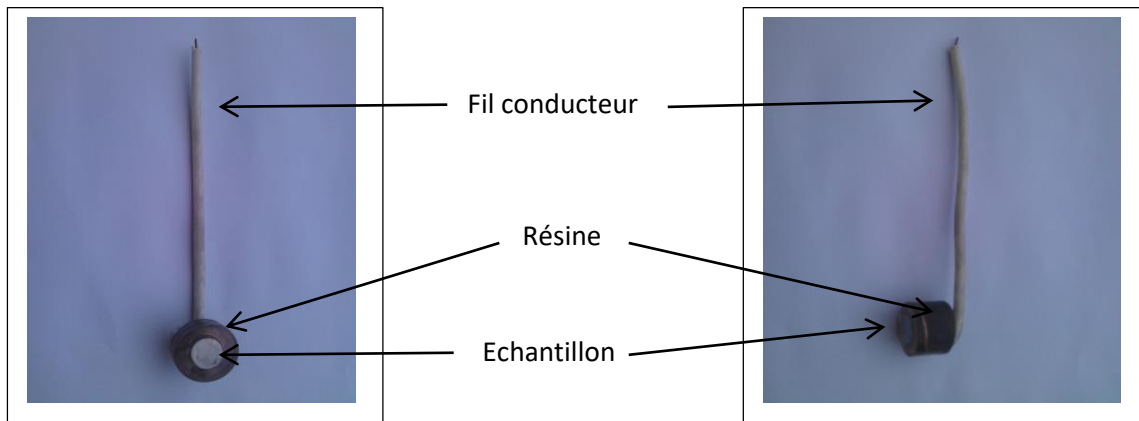


Figure.III.9 : Electrode de travail.

III.3.2. Milieu d'étude

Dans l'échangeur il y a deux parties, calandre et faisceaux.

Le naphta circule dans la partie calandre et l'eau passe par les faisceaux pour refroidir le naphta.

Donc nous avons utilisé trois milieux :

- Naphta ;
- L'eau de refroidissement (Eau traitée avec un inhibiteur de corrosion Nalco 3Dt222 ;
- L'eau industrielle (l'eau de barrage).

III.3.2.1. Analyse chimique de l'eau de Refroidissement

La qualité de l'eau de refroidissement doit répondre au l'exigence minimales représentées dans le tableau suivant :

Tableau Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.**III.2** : Exigences et Spécification d'eau de refroidissement.

<i>Désignation</i>	<i>Valeur</i>	<i>Désignation</i>	<i>Valeur</i>
<i>Chlorures Cl⁻</i>	< 150 mg/l	<i>Mg⁺⁺</i>	< 0.05 mg/l
<i>Fer Total</i>	< 0.3 mg/l	<i>MES</i>	< 10 mg/l
<i>TDS</i>	< 750 mg/l	<i>pH</i>	< 8.5
<i>Sulfates SO₄²⁻</i>	< 250 mg/l	<i>Température</i>	Max 30°C
<i>Hydrocarbures</i>	< 1000 mg/l	<i>Conductivité</i>	50~600 µsm/cm

L'analyse chimique de l'eau de refroidissement au laboratoire de raffinerie RA2K pendant six jours dans le mois de Mai est représentée dans le tableau suivant :

Tableau Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.**III.3** : L'analyse chimique de l'eau de refroidissement.

	<i>10/05/22</i>	<i>11/05/22</i>	<i>12/05/22</i>	<i>13/05/22</i>	<i>14/05/22</i>	<i>15/05/22</i>
<i>PH</i>	8.16	8.34	8.50	8.53	8.39	8.69
<i>T C°</i>	23	23	23	25	25	25
<i>Conductivité</i>	1086	1140	1139	1175	1181	1185
<i>MES</i>	03	-	3	-	-	04
<i>Hydrocarbure</i>	2.9	-	-	-	-	-
<i>Chlorure</i>	321	331	335	345	383	334
<i>Fer total</i>	-	-	1.51	-	-	1.01

TDS	585	610	583	572	592	594
Mg⁺⁺	30	25	25	22	25	20

III.3.2.2. Analyse chimique de l'eau industrielle

La qualité de l'eau industrielle doit répondre aux exigences minimales représentées dans le tableau suivant :

Tableau Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document. **III.4** : Exigences et Spécification d'eau industrielle.

Désignation	Valeur	Désignation	Valeur
Chlorures <i>cl</i>	< 150.25 mg/l	Mg⁺⁺	< 66.5 mg/l
Fer Total	< 0.2 mg/l	Conductivité	<1299 μ sm/cm
TDS	< 1310 mg/l	pH	< 09

L'analyse chimique de l'eau industrielle au laboratoire de raffinerie RA2K pendant six jours dans le mois de Mai est représentée dans le tableau suivant :

Tableau Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document. **III.5** : L'analyse chimique de l'eau industrielle.

	10/05/22	11/05/22	12/05/22	13/05/22	14/05/22	15/05/22
PH	8.12	8.39	8.27	8.71	8.69	8.32
Conductivité	677	655	676	754	894	755
Chlorures	198	196	238	241	243	240
Fer total	-	-	0.32	-	-	0.44

TDS	406	349	351	581	394	381
Mg⁺⁺	06	15	11	14	12	07

L'analyse chimique de l'eau de refroidissement et l'eau industrielle au laboratoire, (représentée dans les tableaux III.3-III.5) ; Montre une différence assez remarquable de celle de design.

Cependant, cette analyse montre que :

- La concentration des chlorures est importante, elle dépasse la valeur de la concentration recommandée par la spécification. Le schéma de la figure suivante représente le suivi des chlorures durant les mêmes six jours du mois de Mai :

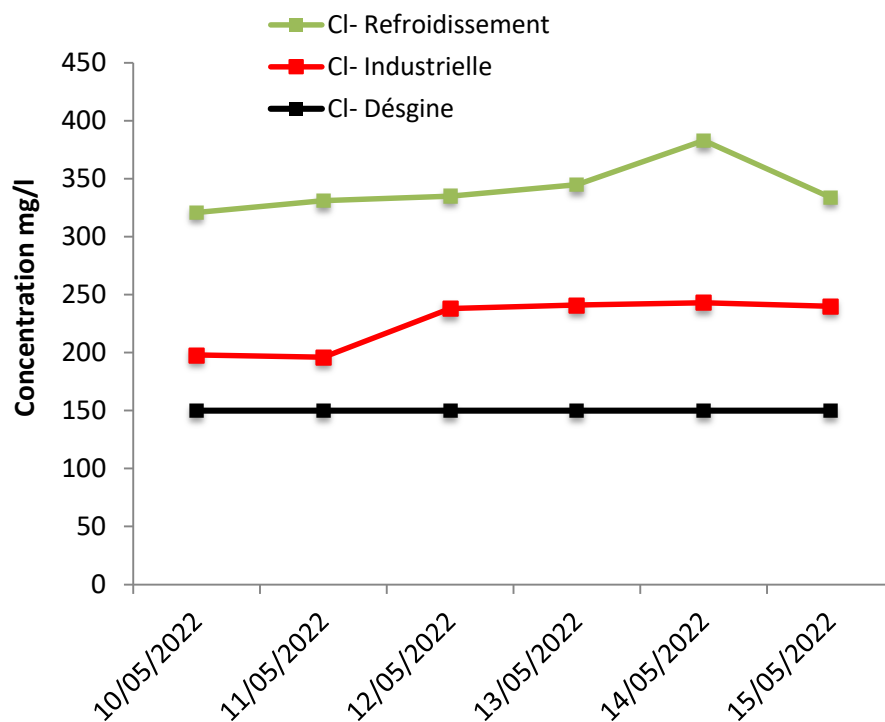


Figure.III.10 : Schéma de suivi du chlorure pendant six jours le mois de Mai.

- La valeur de PH de l'eau de refroidissement atteint les limites critiques et dépassant parfois 8.5 (valeurs non tolérables).
- La concentration du fer dans l'eau indique la présence de la perte de métal par corrosion.

III.3.2.3. Analyse du naphta

L'analyse de naphta au laboratoire de raffinerie RA2K pendant cinq jours dans le mois de Mai est représentée dans les tableaux suivant :

Tableau Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.**III.6** : Analyse de Teneur en eau dans le naphta.

<i>Jours</i>	<i>10/05/22</i>	<i>11/05/22</i>	<i>12/05/22</i>	<i>13/05/22</i>	<i>14/05/22</i>
<i>Analyse</i>					
<i>Teneur en eau mg/l</i>	18.1	18	16.3	20	18

Tableau Erreur ! Il n'y a pas de texte répondant à ce style dans ce document.**III.7** : Composition chimique du naphta.

<i>Jours</i>	<i>20/05/22</i>	<i>22/05/22</i>	<i>24/05/22</i>	<i>26/05/22</i>	<i>29/05/22</i>
<i>Compositions</i>					
<i>Paraffines Isoparaffines</i>	80.39%	81.30%	82.47%	82.55%	80.40%
<i>Oléfines</i>	0.44%	0.51%	0.45%	0.46%	0.45%
<i>Naphtènes Aromatiques</i>	19.17%	18.19%	17.08%	16.99%	19.15%

Les valeurs de teneur en eau de naphta indiquent la présence de l'eau à des faibles concentrations n'ayant aucun effet sur le métal.

III.3.2. 3. L'inhibiteur de corrosion

La raffinerie RA2K utilise l'inhibiteur Nalco 3DT222 à base de différents composés :

- Acide chlorhydrique ;
- Acide phosphorique ;

- Chlorure de zinc.

III.3.3. Montage expérimental

Le dispositif expérimental utilisé pour les essais électrochimiques est constitué :

- Une cellule électrochimique cylindrique est surmontée d'un couvercle qui permet d'adapter :
 - Electrode de travail (échantillon élaboré).
 - Electrode de référence au (Ag/AgCl) saturé en KCl : permet de mesurer la tension de l'électrode étudiée. Le potentiel standard de cette électrode, à 25°C, par rapport à l'électrode normale à hydrogène est de 199 mV.
 - Contre électrode en platine (permet de déterminer le courant traversant l'électrode de travail lors de tracés potentiodynamiques).
- Un potentiostat de type Autolab pour le montage potentiodynamique le montage impédancemétrique.
- Un micro-ordinateur muni d'un logiciel Nova qui asservit le potentiostat et permet l'enregistrement des courbes de polarisation et des diagrammes d'impédance.

Les figures III.11 et III.12 illustrent ce montage expérimental :

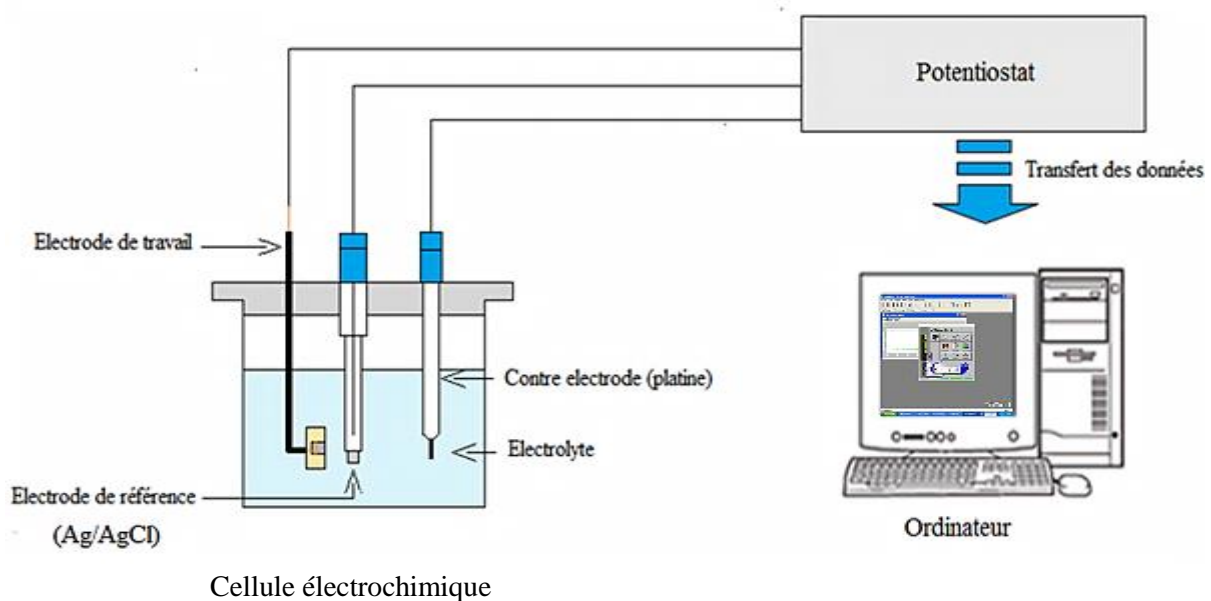


Figure.III.11 : Schéma du montage pour les essais électrochimiques.**Figure.III.12** : Photographie du dispositif expérimental des essais électrochimiques.

III.3.4. Conditions d'essai

Dans la réalisation des essais de cette recherche, un certain nombre de conditions ont été pris pour l'étude des phénomènes de corrosion, il s'agit de :

Les conditions opératoires pour le tracé des courbes de polarisation sont les suivantes :

- Domaine de balayage : -1000 et 600 mV/Ag/AgCl.
- Vitesse de balayage : 0.5mV/s.
- Surface de l'électrode : 1 cm²
- Electrolyte : Eau de refroidissement, Eau industriel, Naphta.
- Le volume de la solution : 200ml.
- Les essais ont été conduits dans des milieux :
 - Sans agitation à la température ambiante ;
 - Avec agitation (faible, fort)

	<i>Coté calandre (Naphta)</i>	<i>Coté tubes (Eau)</i>
<i>Température entrée (°C)</i>	50	35
<i>Température sortie (°C)</i>	40	42

Chapitre IV

Résultats et discussion

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats des essais de corrosion électrochimique de l'acier au carbone dans les milieux d'étude. Et établir l'efficacité de l'inhibiteur ajouté Nalco 3Dt222 ainsi que l'effet de l'agitation et la température.

IV.1. Effet de la nature des milieux sur la corrosion de l'acier A179M.

Nous allons vérifier et confirmer le milieu responsable de la corrosion à l'intérieur et l'extérieur des tubes de l'échangeur E115 A/B.

IV.1.1. Courbe de polarisation potentiodynamique

Les courbes de polarisation en l'absence et en présence de l'inhibiteur NALCO 3DT 222n milieu (l'eau de refroidissement + NALCO ou l'eau industrielle) à 25°C sont présentées sur la Figure IV.1. Avant le tracé des courbes de polarisation. L'électrode est maintenue à son potentiel abandon pendant 45min. L'intensité du courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre-électrode

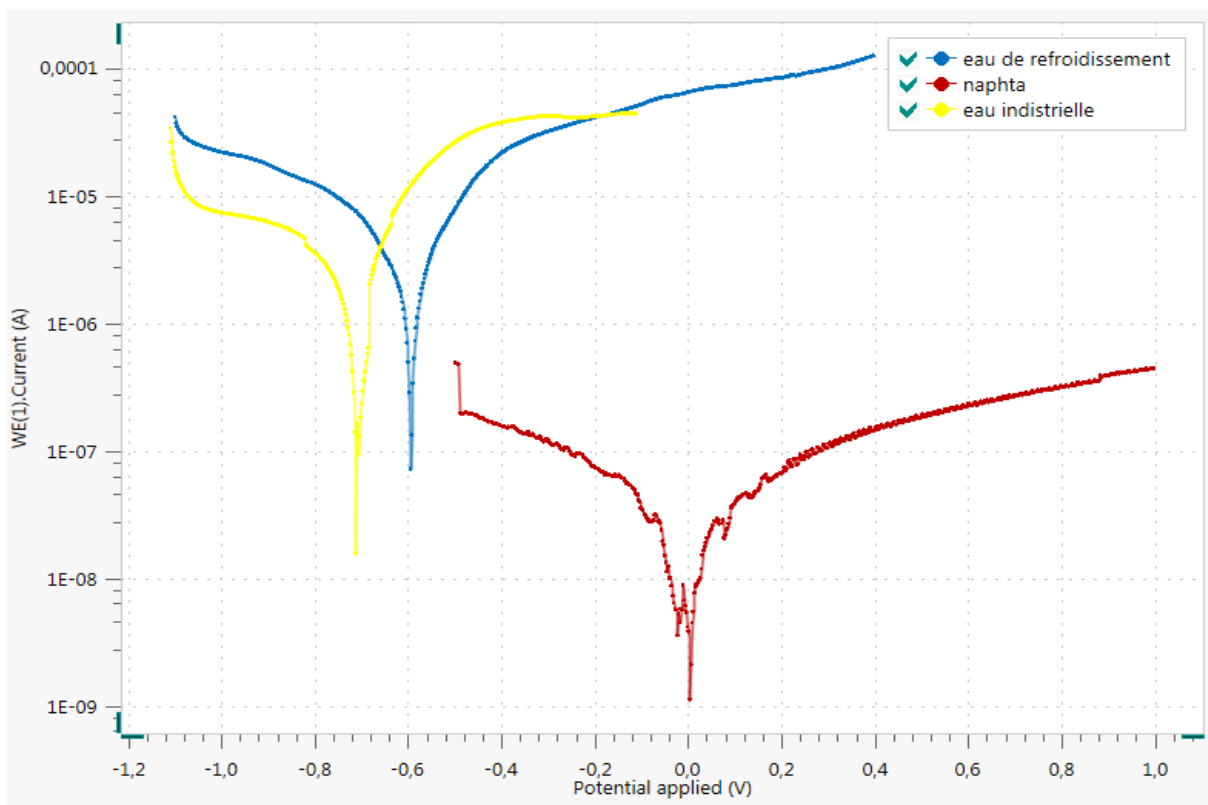


Figure.IV.1 : Courbe de polarisation de l'acier au carbone A179M dans l'eau de refroidissement, eau industrielle, naphta.

Le meilleur comportement de notre acier étudié a été observé avec le Naphta. Ceci est mis en évidence par une densité de courant de corrosion très faible et un potentiel de corrosion qui tend vers des valeurs cathodiques et par diminution des densités de courant de corrosion anodique comparativement aux résultats obtenus avec l'eau de refroidissement et industrielle.

Le mauvais comportement des eaux (traitée et non) se traduit par une augmentation des densités de courants de corrosion et de la conductivité favorisée par les ions qui la constituent.

• Détermination des paramètres électrochimiques

Les caractéristiques électrochimiques, déduites de ces courbes de polarisation par les tracés des droites de Tafel sont regroupées dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Valeurs des grandeurs électrochimiques de l'acier au carbone A179M dans l'eau de refroidissement, eau industrielle, naphta.

Milieu	$E_{corr}(V/Ag/AgCl)$	$i_{corr}(A \cdot cm^{-2})$	$R_p (\Omega)$
Eau de refroidissement	-0.71161	1.2214×10^{-6}	23987
Eau industrielle	-0.59317	2.9708×10^{-6}	18104
Naphta	0.0061848	5.9187×10^{-8}	3685400

L'efficacité de l'inhibiteur utilisé est donnée par la relation suivante :

$$Ei (\%) = \frac{i_{corr}^{ind} - i_{corr}^{ref}}{i_{corr}^{ind}} \times 100 \quad (IV.1)$$

$$Ei (\%) = \frac{2.9708 \times 10^{-6} - 1.2214 \times 10^{-6}}{2.9708 \times 10^{-6}} \times 100 = 58.88 \%$$

L'inhibiteur Nalco 3dt222 utilisé exerce une action inhibitrice contre la corrosion de l'acier A179M dans l'eau de refroidissement mais avec une efficacité inhibitrice moyenne.

- Le déplacement des potentiels de corrosion vers des valeurs moins nobles ;
- Une diminution des résistances de polarisation ;
- Une croissance de courant de corrosion.

IV.1.2. Tracé de diagramme d'impédance électrochimique.

L'étude du mécanisme de corrosion de l'acier au carbone A179M dans l'eau de refroidissement, eau industrielle, naphta été réalisée par des mesures d'impédance électrochimique, au potentiel d'équilibre de corrosion. Les diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist enregistrées sont représentés sur la figure IV.2.

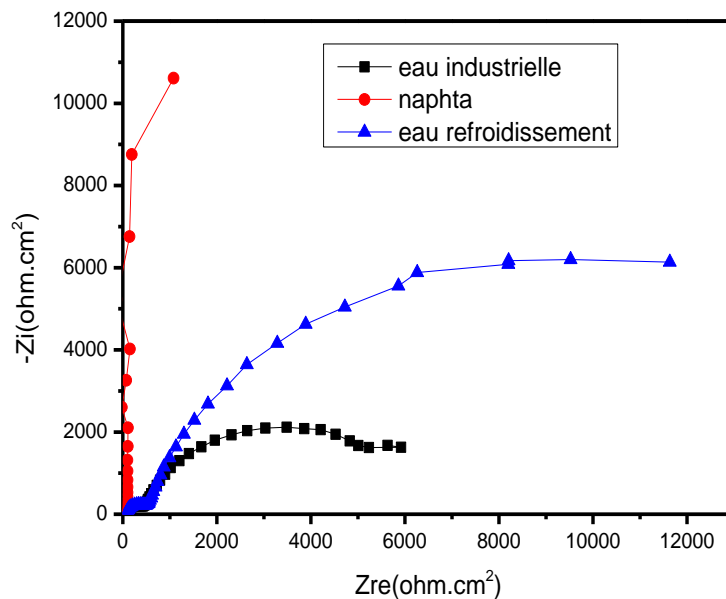


Figure.IV.2 : Représentation en mode Nyquist de l'impédance électrochimique de l'acier A179M dans les trois milieux.

Pour l'acier A179M, Le diagramme d'impédance électrochimique regroupé sur la figure IV.2 montre deux boucles capacitives. La première boucle capacitive dans le domaine des hautes fréquences (HF) est caractéristique d'un phénomène de transfert de charge à l'interface métal/milieu. Une deuxième boucle capacitive aux basses fréquences (BF) est liée à la formation d'une couche sur la surface de l'acier.

La boucle de l'acier dans le Naphta présente un demi-cercle ouvert traduit par la résistance élevée de notre acier dans ce milieu. Sa taille est plus grande à celle de l'acier dans l'eau industrielle et de refroidissement.

Nous remarquons également une diminution de la taille des boucles capacitives dans le cas de l'eau industrielle. Cette diminution est remarquable dans les basses fréquences, traduite

par une amélioration du pouvoir protecteur de l'inhibiteur adsorbée sur la surface de l'acier en comparant avec l'eau industrielle qui ne contient pas l'inhibiteur.

IV.1.3. Circuit équivalent

Le circuit électrique proposé dans ce cas est un R(QR)(QR) (figure IV.3). Ce circuit est constitué d'une résistance d'électrolyte R_e , d'une résistance de transfert de charge R_1 lié au transfert de charge de l'interface métal/revêtement et d'une capacité du double couche Q_1 , et une résistance liée à l'interface revêtement/solution R_2 et sa capacité Q_2 .

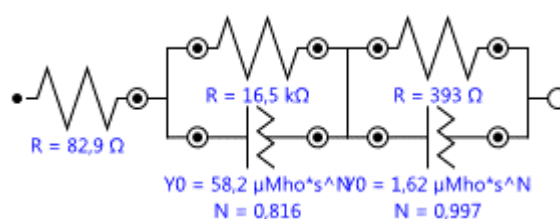


Figure IV.3 : Circuit électrique équivalent proposé pour les spectres d'impédance.

Le tableau IV.2 résume les valeurs électriques trouvées pour les trois expériences détaillées précédemment.

Tableau .IV.2 : Caractéristiques électriques relevées à partir des diagrammes d'impédance électrochimique dans les trois milieux.

Milieu	L'eau de refroidissement	L'eau industrielle	Naphta
R_e ($\Omega \cdot cm^2$)	81.475	82.93	100.45
R_1 ($K\Omega \cdot Cm^2$)	16503	6051.2	8.0809×10^5
Q_1 ($\mu F \cdot cm^{-2}$)	5.5577×10^{-5}	5.8194×10^{-5}	2.7943×10^{-6}
α_1	0,79303	0.81603	0.9412
R_2	392.93	313.9	996750
Q_2 ($\mu F \cdot cm^{-2}$)	1.5527×10^{-6}	1.6204×10^{-6}	2.7943×10^{-8}
α_2	0.8512	0.89697	0.9287

$$E (\%) = \frac{R_f^{ref} - R_f^{ind}}{R_f^{ref}} \times 100 = \frac{16503 - 6051.2}{16503} \times 100 = 63.33 \%$$

L'inhibiteur Nalco 3dt222 utilisé exerce une action inhibitrice contre la corrosion de A179M dans l'eau de refroidissement mais avec une efficacité inhibitrice moyenne égale à 63.33%.

- Le déplacement des potentiels de corrosion vers des valeurs moins nobles ;
- Une diminution des résistances de polarisation ;
- Une croissance de courant de corrosion.

V.2. Influence des différents paramètres sur le comportement d'acier au carbone A179M.

IV.2.1. Effet d'agitation.

L'agitation est un facteur qui favorise les échanges des espèces entre l'acier au carbone et le milieu en permettant d'homogénéiser la solution électrolytique.

Dans cette étude, nous sommes proposés de préciser le rôle joué par l'agitation sur le phénomène de corrosion de l'échangeur.

Pour avoir une simulation attribuée au réel dans laboratoire, on ajoute l'agitation au milieu pour donner une vitesse proche au débit de l'eau entrée dans l'échangeur. Dans ce but, nous avons eu recours à deux niveaux d'agitation (faible et forte). Le contrôle de ce paramètre se fait par un agitateur magnétique.

IV.2.1.1. Effet de l'agitation dans l'eau de refroidissement.

IV.2.1.1.1. Courbe de polarisation potentiodynamique $\log(i) = f(E)$.

La courbe voltampérométrique $\log(i) = f(E)$, réalisée après la stabilité du potentiel d'abandon, permet de suivre le comportement intrinsèque de l'acier immergé dans l'eau de refroidissement agitée.

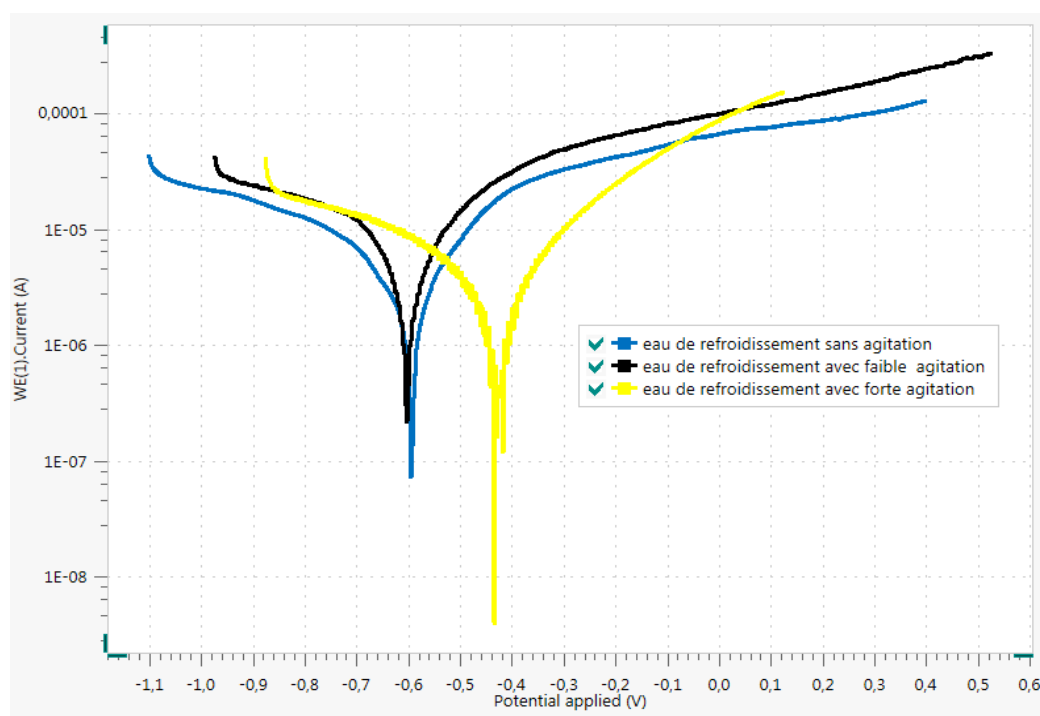


Figure. IV.4 : Effet de l'agitation sur les courbes de polarisation de l'acier au carbone A179M dans l'eau de refroidissement.

En général, l'effet de la vitesse est défavorable aux performances d'un inhibiteur de corrosion, et particulièrement lorsque les régimes turbulents sont atteints.

- **Détermination des paramètres électrochimiques.**

Les résultats de l'application de loi de Tafel, sont consignés dans le tableau suivant :

Tableau IV.3 : Effet de l'agitation sur les grandeurs électrochimiques de l'acier au carbone A179M dans l'eau de refroidissement.

Milieu	$E_{corr}(V/Ag/AgCl)$	$i_{corr} (A \cdot cm^{-2})$	$R_p (\Omega \cdot cm^2)$
<i>Sans agitation</i>	-0.71161	1.2214×10^{-6}	23987
<i>Faible agitation</i>	-0.63589	2.4339×10^{-6}	13815
<i>Forte agitation</i>	-0.59986	2.5649×10^{-6}	9831.7

Les résultats indiquent que l'augmentation de vitesse d'agitation provoque :

- Augmentation des densités de courant de corrosion anodiques ;
- Une diminution des valeurs de la résistance de polarisation.

L'agitation a pour effet d'homogénéiser le milieu, elle favorise le mouvement des particules chargées vers l'interface du matériau, provoquant l'augmentation de la densité de courant et par conséquent la dissolution de l'acier A179M.

Les insolubles qui participaient à la fortification du film protecteur sont entraînés et ce dernier est alors altéré. Provoquant l'augmentation de la densité de courant et conséquent la dégradation de l'acier.

IV.2.1.1.2. Diagramme d'impédance électrochimique

Le diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist enregistré est représenté sur la figure IV.5.

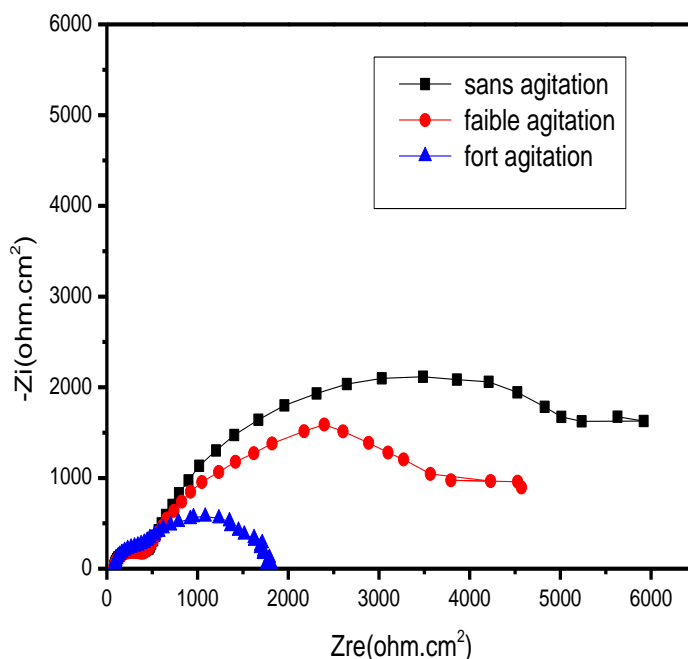


Figure. IV.5 : Effet de l'agitation sur la représentation en mode Nyquist de l'impédance électrochimique de l'acier A179M dans l'eau de refroidissement.

Le diagramme d'impédance électrochimique regroupé sur la figure IV.5 montre clairement deux boucles capacitives. La première boucle capacitive dans le domaine des hautes fréquences (HF) est caractéristique d'un phénomène de transfert de charge à l'interface métal/milieu. Une deuxième boucle capacitive aux basses fréquences (BF) est liée à la formation d'une couche sur la surface de l'acier.

La taille des boucles diminue à fur et à mesure en augmentant la vitesse de l'agitation.

Le tableau IV.4 résume les valeurs électriques trouvées pour les trois expériences détaillées précédemment.

Tableau .IV.4: Caractéristiques électriques relevées à partir des diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier A179M dans l'eau de refroidissement.

Milieu	L'eau de refroidissement (sans agitation)	L'eau de refroidissement (Faible agitation)	L'eau de refroidissement (forte agitation)
R_s ($\Omega \cdot cm^2$)	81.475	80.226	81.416
R_1 ($K\Omega \cdot Cm^2$)	6051.2	2320.4	865.73
Q_1 ($\mu F \cdot cm^{-2}$)	5.5577×10^{-5}	7.4147×10^{-5}	1.7341×10^{-4}
α_1	0,79303	0.77082	0.8213
R_2	313.9	594.57	545.9
Q_2 ($\mu F \cdot cm^{-2}$)	1.5527×10^{-6}	1.6726×10^{-6}	2.0796×10^{-5}
α_2	0.8812	0.8059	0.83131

L'action et l'agitation a accentuée la chute des résistances de transfert de charge et l'augmentation des capacités de la double couche.

IV.2.1.2. Effet de l'agitation dans l'eau industrielle

IV.2.1.2.1. Courbe de polarisation potentiodynamique $\log i = f(E)$

La courbe voltampérométrique $\log(i) = f(E)$, réalisée après la stabilité du potentiel d'abandon, permet de suivre le comportement intrinsèque du l'acier immergé dans l'eau industrielle.

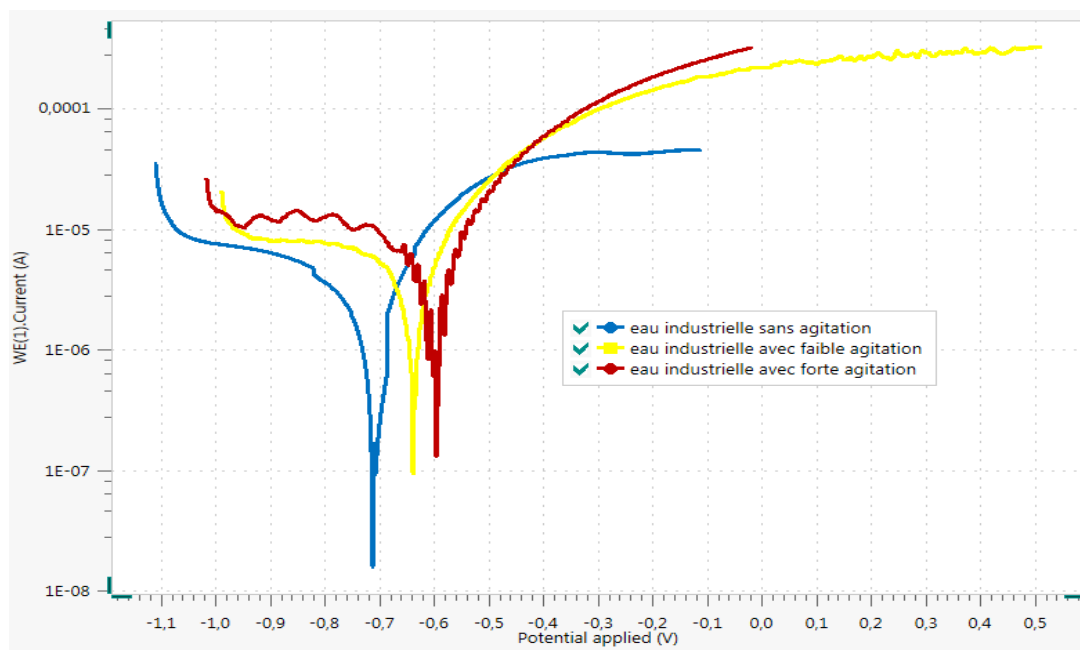


Figure. IV.6 : Effet de l'agitation sur les courbes de polarisation de l'acier au carbone A179M dans l'eau industrielle.

- **Détermination des paramètres électrochimiques**

Tableau IV.5 : Effet de l'agitation sur les grandeurs électrochimiques de l'acier au carbone A179M dans l'eau industrielle.

Milieu	$E_{corr}(V/Ag/AgCl)$	$i_{corr}(A \cdot cm^{-2})$	$R_p(\Omega \cdot cm^2)$
<i>Eau industrielle sans agitation</i>	-0.59317	2.9708×10^{-6}	18104
<i>Eau industrielle avec Faible agitation</i>	-0.60106	5.3825×10^{-6}	11084
<i>Eau industrielle avec forte agitation</i>	-0.4326	7.1914×10^{-6}	8569

Les résultats indiquent que l'augmentation de vitesse d'agitation provoque :

- Une augmentation des valeurs de la densité de courant ;
- Une diminution des valeurs de la résistance de polarisation.

L'agitation favorise le mouvement des particules chargées vers l'interface d'acier ; provoquant l'augmentation de la densité de courant et conséquent la dégradation de

IV.2.1.2.2. Diagramme d'impédance électrochimique

Le diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist enregistré est représenté sur la figure IV.7.

Le diagramme d'impédance en représentation de Nyquist tracé en présence d'inhibiteur (eau industrielle) montrent l'existence de deux boucles capacitives, ce qui indique que le processus de corrosion a été contrôlé par deux phénomènes qui sont le transfert de charge et la formation d'un film sur le métal.

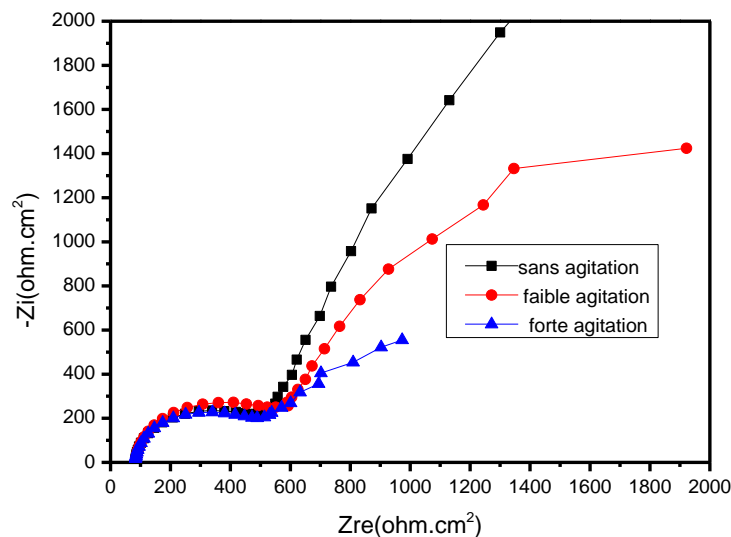


Figure. IV.7 : Effet d'agitation sur la représentation en mode Nyquist de l'impédance électrochimique de l'acier A179M dans l'eau industrielle.

Nous n'observons que la taille des boucles diminue progressivement avec l'augmentation de l'agitation.

Tableau .IV.6 : Caractéristiques électriques relevées à partir des diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier A179M dans l'eau industrielle.

Milieu	L'eau industrielle (sans agitation)	L'eau industrielle (Faible agitation)	L'eau industrielle (Forte agitation)
R_e ($\Omega \cdot cm^2$)	82.93	84.618	82.706
R_1 ($K\Omega \cdot Cm^2$)	16503	4666.6	1430.1
Q_1 ($\mu F \cdot cm^{-2}$)	2.8194×10^{-5}	4.5489×10^{-5}	5.0258×10^{-5}
α_1	0.81603	1.0047	0.87923
R_3	527.14	409.22	392.93
Q_2 ($\mu F \cdot cm^{-2}$)	1.6204×10^{-6}	1.7266×10^{-6}	1.8984×10^{-6}
α_2	0.99697	0.96833	0.98652

L'action et de l'agitation a accentuée la chute des résistances de transfert de charge et l'augmentation des capacités de la double couche.

IV.2.2. Effet de la température

La notification de cette étude de l'influence de la température s'explique par la volonté que nous avons eu de nous rapprocher le plus possible du fonctionnement réel de l'échangeur en service.

Dans cette étude nous nous sommes proposé d'étudier l'influence de la température sur le comportement de l'acier au carbone.

Les valeurs des températures choisies dans nos essais, sont tirées des conditions de fonctionnement de l'échangeur de chaleur E115 A/B.

IV.2.2.1. Effet de la température dans l'eau de refroidissement.

Dans l'échangeur E115 A/B ; l'eau de refroidissement entre dans les tubes avec une température égale 35°C et sorte avec une température égale 42°C. Donc les essais électrochimiques ont été effectués dans l'eau de refroidissement à T° ambiante, 35°C, 42°C.

IV.2.2.1.1. Courbe de polarisation potentiodynamique $\log i=f(E)$.

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau IV.1 et illustrés par la figure IV.8 ci-dessus

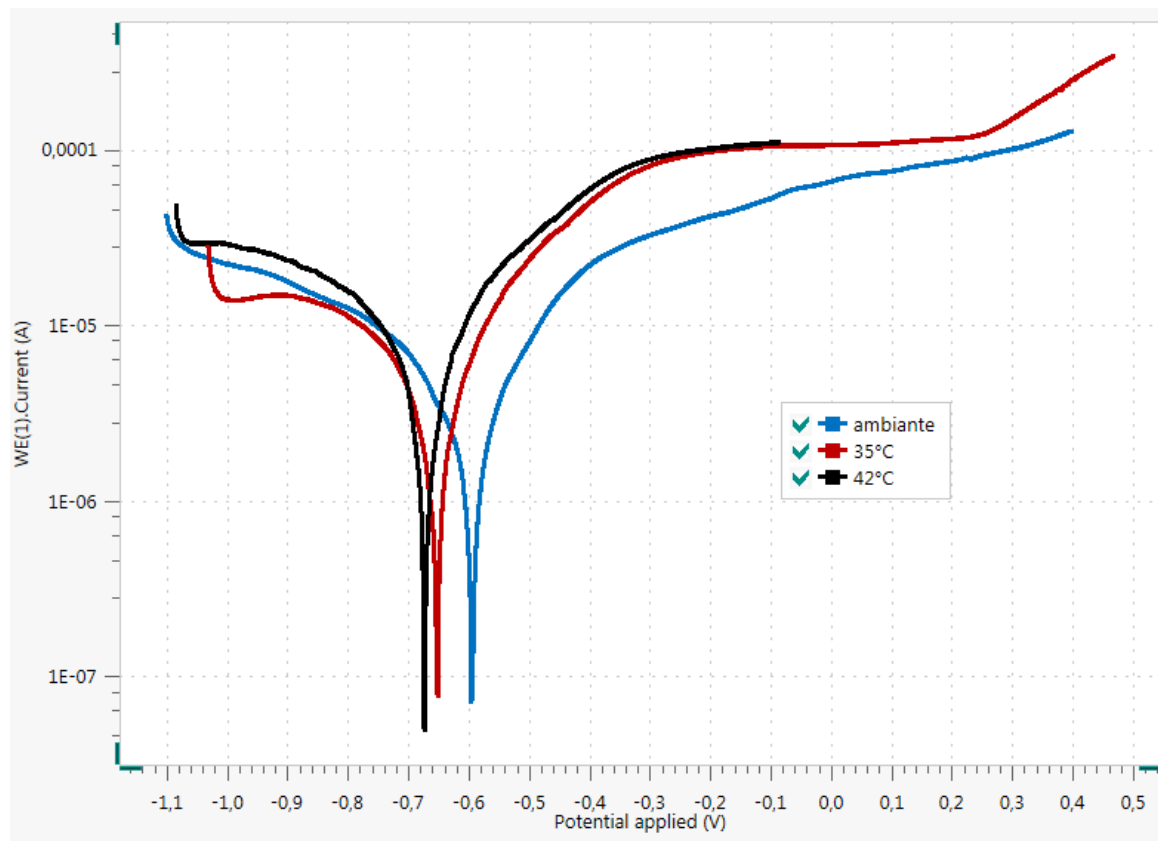


Figure. IV.8 : Effet de la température sur les Courbes de polarisation de l'acier au carbone A179M dans l'eau de refroidissement.

- **Détermination des paramètres électrochimiques**

Tableau IV.7 : Effet de la température sur les grandeurs électrochimiques de l'acier au carbone A179M dans l'eau de refroidissement.

Milieu	$E_{corr}(V/Ag/AgCl)$	$i_{corr}(A \cdot cm^{-2})$	$R_p(\Omega \cdot cm^2)$
<i>T ambiante</i>	- 0.63589	1.2214×10^{-6}	23987
<i>35°C</i>	- 0.59986	1.8649×10^{-6}	10131
<i>42°C</i>	- 0.71161	3.4339×10^{-6}	7411.2

Les résultats indiquent que l'augmentation de la température provoque :

- Un déplacement de potentiel de corrosion vers des valeurs moins noble pour les trois températures
- Une augmentation des valeurs de la densité de courant de corrosion.
- Une diminution des valeurs de la résistance de polarisation.

La plupart des réactions chimique et électrochimique deviennent plus rapides lorsque la température augmente.

IV.2.2.1.2. Diagramme d'impédance électrochimique

Le diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist enregistré est représenté sur la figure IV.9.

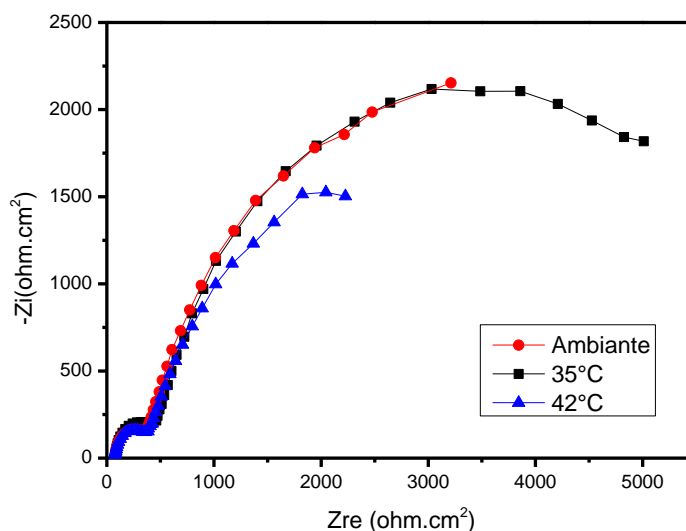


Figure. IV.9 : Effet de la température sur la représentation en mode Nyquist de l'impédance électrochimique de l'acier A179M dans l'eau de refroidissement.

Le diagramme d'impédance en représentation de Nyquist tracé en présence d'inhibiteur (eau refroidissement) montrent l'existence de deux boucles capacitive, ce qui indique que le processus de corrosion a été contrôlé par deux phénomènes qui sont le transfert de charge et la formation d'une couche sur le métal.

Nous n'observons que la taille de boucle diminuée progressivement avec l'augmentation de température.

Tableau .IV.8 : Caractéristiques électriques relevées à partir des diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier A179M dans l'eau de refroidissement.

Milieu	L'eau de refroidissement (ambiante)	L'eau de refroidissement (35°C)	L'eau de refroidissement (42°C)
R_s ($\Omega \cdot cm^2$)	79.551	86.445	79.841
R_1 ($K\Omega \cdot Cm^2$)	9343.83	8607.15	3259
Q_1 ($\mu F \cdot cm^{-2}$)	1.7209×10^{-6}	2.0982×10^{-6}	5.0654×10^{-5}
α_1	0.8958	0.8474	0.8255
R_3	393.24	525.32	350.32
Q_2 ($\mu F \cdot cm^{-2}$)	7.7063×10^{-5}	3.2487×10^{-5}	1.6964×10^{-6}
α_2	0.83131	0.71827	0.7117

L'action et de la température a accentuée la chute des résistances de transfert de charge et l'augmentation des capacités de la double couche.

La température a un effet synergique sur la corrodabilité l'acier A179M dans l'eau de refroidissement

IV.2.2.2. Effet de la température dans l'eau industrielle.

IV.2.2.2.1. Courbe de polarisation potentiodynamique $\log i=f(E)$.

La figure IV.10 montre les courbes de polarisation effectuées à des températures différentes. Les valeurs des potentiels de corrosion, densité de courant et les résistances de polarisations de la loi de Tafel sont regroupées dans le tableau suivant :

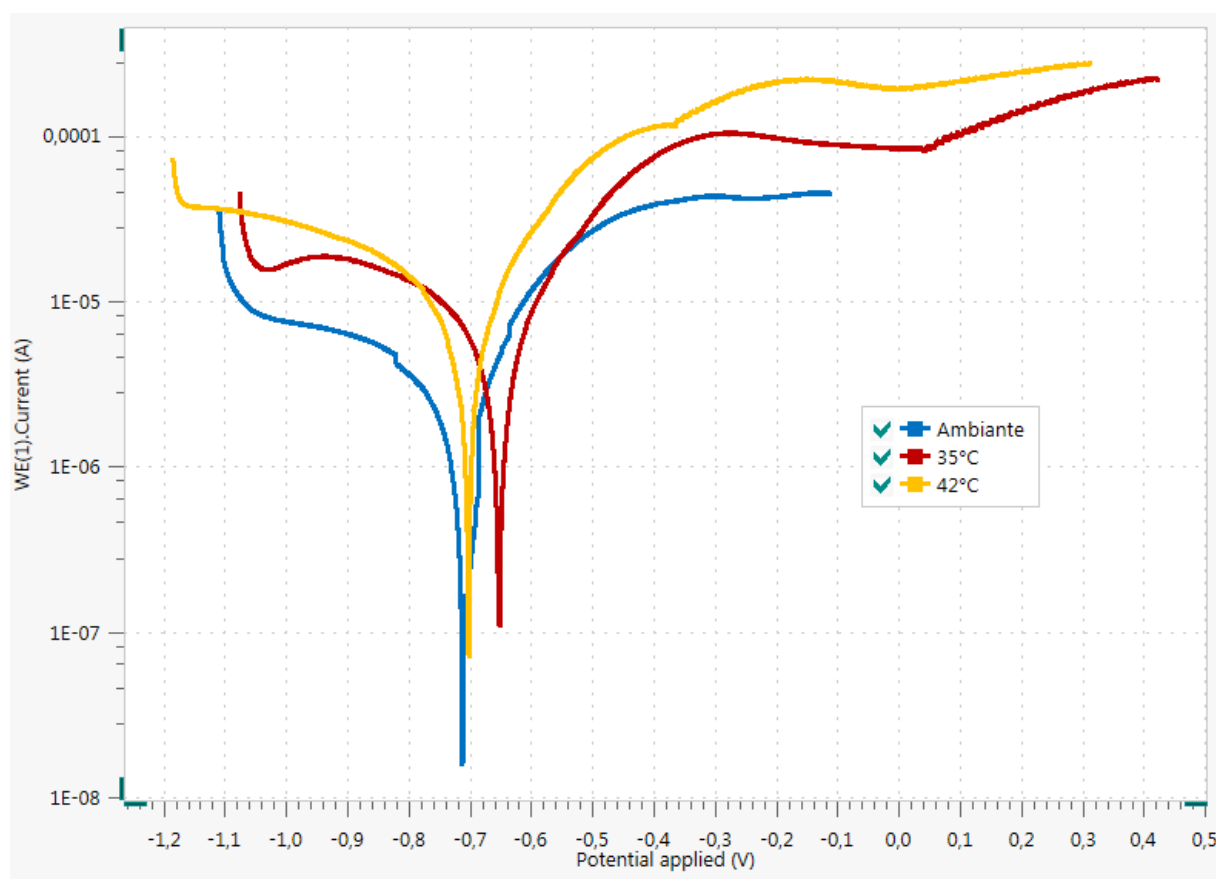


Figure. IV.10 : L'effet de la température sur les Courbes de polarisation de l'acier au carbone A179M dans l'eau industrielle.

- **Détermination des paramètres électrochimiques**

Tableau IV.9 : L'effet de la température sur les grandeurs électrochimiques de l'acier au carbone A179M dans l'eau industrielle.

<i>Milieu</i>	<i>E_{corr}(V/Ag/AgCl)</i>	<i>i_{corr}(A .cm⁻²)</i>	<i>R_p(Ω .cm²)</i>
<i>Eau industrielle (ambiante)</i>	-0.59317	2.9708×10 ⁻⁶	18104
<i>Eau industrielle à 35°C</i>	-0.65058	3.32×10 ⁻⁶	13579
<i>Eau industrielle à 42°C</i>	-0.46713	4.3873×10 ⁻⁶	9598

Lorsque la température augmente les potentiels de corrosion se déplacent vers des valeurs de moins en moins nobles.

A l'augmentation de la température, les densités de courant de corrosion ont des valeurs plus importantes, par conséquent une fois que la température augmente la vitesse de corrosion commence à croître.

IV.2.2.2.2. Diagramme d'impédance électrochimique

Le diagramme d'impédance dans le plan de Nyquist enregistré est représenté sur la figure IV.2.

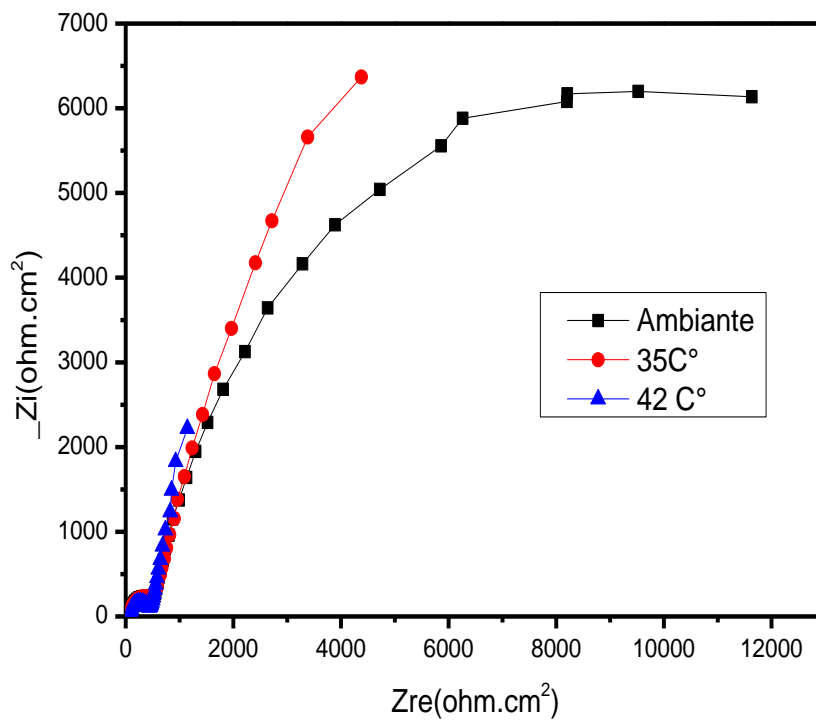


Figure. IV.11 : Effet de la température sur la représentation en mode Nyquist de l'impédance électrochimique de l'acier A179M dans l'eau industrielle.

Tableau .IV.10 : Caractéristiques électriques relevées à partir des diagrammes d'impédance électrochimique de l'acier A179M dans l'eau industrielle.

Milieu	L'eau industrielle (T ambiante)	L'eau industrielle (35°C)	L'eau industrielle (42°C)
R_e ($\Omega \cdot cm^2$)	82.93	81.802	79.275
R_1 ($K\Omega \cdot Cm^2$)	16503	12255.55	4257.25
Q_1 ($\mu F \cdot cm^{-2}$)	5.8194×10^{-5}	1.3045×10^{-6}	2.2187×10^{-5}
α_1	0.81603	0.8388	0.96038
R_2	392.93	527.14	409.22
Q_2 ($\mu F \cdot cm^{-2}$)	1.6204×10^{-6}	7.2159×10^{-5}	1.0464×10^{-5}
α_2	0.99697	0.72022	0.82525

Le diagramme d'impédance en représentation de Nyquist tracé en absence d'inhibiteur (eau industrielle) montrent l'existence de deux boucles capacitives, ce qui indique que le processus de corrosion a été contrôlé par deux phénomènes qui sont le transfert de charge et la formation d'une couche sur le métal.

Nous n'observons que la taille de boucle diminuée progressivement avec l'augmentation de température.

IV.3. Calcul de l'efficacité inhibitrice.

IV.3.1. Sous l'effet d'agitation.

Agitation	Sans agitation	Faible agitation	Forte agitation
E (i_{corr}) (%)	58.88	54.78	64.33
E (R) (%)	63.33	50.27	39.46

L'analyse du tableau IV.3 nous permet de constater que :

L'addition de l'agitation provoque un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs anodiques, parce que le film protecteur formé par l'inhibiteur qui est adsorbé sur la surface du métal se relâche à cause de la force résultant de l'agitation.

IV.3.1. Sous l'effet de la température.

<i>Température (°C)</i>	<i>Ambiante</i>	<i>35°</i>	<i>42°</i>
<i>E (i_{corr}) (%)</i>	58.88	43.82	21.73
<i>E (R) (%)</i>	43.38	29.76	23.44

L'addition de la température provoque un déplacement considérable du potentiel de corrosion vers des valeurs anodiques, parce que le film protecteur formé par l'inhibiteur qui adsorbé sur la surface du métal se relâche à cause de l'activation des réactions chimiques électrochimiques.

Conclusion générale

Conclusion générale

La recherche réalisée sur le comportement à la corrosion de l'acier au carbone A179M dans l'eau industrielle et l'eau de refroidissement pour tester l'efficacité de l'inhibiteur ajouté Nalco 3Dt222, recommandé pour augmenter la qualité du liquide de refroidissement à l'aide des techniques électrochimiques stationnaires et transitoire en corrélation avec les paramètres physico-chimiques du milieu (Agitation et température) ont mis en évidence les conclusions suivantes :

L'eau de refroidissement a un pouvoir protecteur comparativement à l'eau industrielle non traitée mais avec des efficacités inhibitrices moyenne.

- L'agitation a un effet négatif sur la corrosion dans les deux milieux.
- L'élévation de la température des deux milieux joue un rôle défavorable sur le comportement à la corrosion de notre acier.

Un échangeur de chaleur est un équipement très important dans l'industrie pétrolière. Son endommagement par corrosion peut provoquer des dégâts importants. Pour le protéger, il est recommandé de choisir la concentration appropriée pour augmenter son efficacité et le changer carrément.

Références bibliographiques

- [1] Hicham E., Etude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique, Mémoire d'Etudes Supérieures Approfondies, Université de Oujda (Maroc), 2000.
- [2] Corrosion des métaux, ENSPM formation industrie - IFP training, France, 2005.
- [3] Coombs J., Fundamentals of corrosion mechanisms, Chevron corporation, New york 1999.
- [4] Corrosion et prevention, Institue algerien du pétrole-corporateuniversity, Algérie, 2006.
- [5] Francois R., Corrosion and deposits course, Master of science in oil and gas production engineering, France, 2005.
- [6] Einar B., Corrosion and protection, Norway, 2003.
- [7] Radhia Y., Synthèse de nouveaux composés de l'acide phosphonique et mise en évidence de leur acidité affinité de chélation et de leurs propriétés inhibitrices de corrosion, Mémoire de Magister, Université de Setif (Algérie), 2012.
- [8] Gérard B, Henri M., Corrosion des métaux et alliages, Hermès science publications, Paris, 2002.
- [9] M.G.Fontana, N.D.GREENE, corrosion Engeneering, MC Graw.-Hillbook Cy Inc ; New York, London 1967.
- [10] A.Guenbour, Thèse de 3^{ème} cycle, Fac Sci Rabat (1983).
- [11] T.Sydberg, S.Nordin, corrosion NACE 16, (1987).
- [12] E.M.Jallouli, 1^{ère} Ecole Maroco – Française sur la chimie des phosphates CNCRST. Rabat, P128, 20-26 Avril (1987).
- [13] A.I. Asphahani, Metals handbook 13, corrosion, ASM International (1989).
- [14] A.Irzhov, Y. Segui, N. Bui and F. Dabosi, Corrosion 42(3), P.146 (1986).
- [15] N. Bui, A.Irzhov, Y. Segui, and F. Dabosi, A. Guenbour, A. Benbachir, Am. Chim . Fr, 8, P. 411 -422, (1983).
- [16] A.J. Sedrik, Corrosion NACE 42 (7), P. 376 (1986)
- [17] Dieter L., Corrosion et chimie de surface des métaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 1993.
- [18] Maud B., Apport des techniques électrochimiques pour l'amélioration de l'estimation de l'efficacité de la protection cathodique des canalisations enterrées, Mémoire de

- Doctorat, Université de la Rochelle (France), 2012.
- [19] Benani Hamza, keddar hamza, étude des problèmes de l'endommagement de l'échangeur E504 dans la section de décarbonatation du complexe g11/z. Université des sciences et de technologie d'Oran, Année 2014.
- [20] Manuels Opérateurs Unités 100/200/300/500, 2006 CNPC. Complexe RA2K, Sonatrach.
- [21] Rapport d'inspections de refroidisseur E-115A/B, service inspection, département technique, complexe Topping condensat RA2K.
- [22] Laidi BABOURI ,MEMOIRE DE MAGISTER, Etude de résistance a la corrosion des alliages de cuivre en milieu salin.
- [23] Magaly HENRIQUEZ GONZALEZ, These de doctorat , Etude d'un traitement multifonctionnel vert pour la protection contre la corrosion de l'acier au carbone API 5L-X65 en milieu CO₂/2011.
- [24] B. Elsener, Corrosion rate of steel in concrete _Measurements beyond the Tafel law, Corrosion Science, Vol 47, pp 3019-3033, 2005.
- [25] Samia Ben Hassen, These de doctorat, électrodéposition du magnésium à partir des solution à base de reactifs de Grignard et tenue à la corrosion du revêtement formé/2009.
- [26] BELAID AMINA , mémoire de master , Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique l'épaisseur d'un film de sulfate de métaux au niveau des installation industriel et des puits pétrolier de la region Ourhoud /2013.
- [27] Claude Gabriel, Méthodes électrochimiques Mesures d'impédance , Techniques de l'ingénieur, PE 2210, France, 2000.
- [28] Johanna Muller, Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate, Thèse de doctorat, Université Paris Est-Créteil, 2010.
- [29] Allen J. Bard Larry R. Faulkner, electrochemical methods: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, Inc, 2nd edition, 2001.
- [30] D.Addri.B. Elsener.A.ROSSI,Electrochemistry and surface chemistry of stainless

Résumé

La corrosion dans la production de pétrole et gaz est généralement considérée comme le problème le plus sévère dans le monde, pour lequel les chercheurs multiplient leur effort de recherche pour mieux comprendre le mécanisme de la corrosion. L'acier au carbone et l'acier inoxydables bénéficient de privilèges dans tous les domaines industriels de notre pays.

Dans ce travail, en plus d'une étude théorique de la corrosion et ces différents types et ces mécanismes, nous avons testé au échangeur et l'inhibiteur utilisé pour minimiser l'effet destructif de la corrosion dans l'industrie pétrolière.

Dans notre analyse, ont étudié l'échangeur 100E115A/B, et l'effet terrible du phénomène de la corrosion sur l'équipement.

Nos solutions proposé sont de faire des revêtements à l'intérieur des tubes de l'échangeur ou augmenter la concentration de l'inhibiteur dans l'eau de refroidissement.

Mots clés : corrosion, échangeur thermique, inhibiteur.

Abstract

Corrosion in oil and gas production is generally regarded as the most severe problem in the world, for which researchers are increasing their research efforts to better understand the mechanism of corrosion. Carbon steel and stainless steel have privileges in all industrial fields in our country.

In this work, in addition to a theoretical study of corrosion and its different types and mechanisms, we tested the exchanger and inhibitor used to minimize the destructive effect of corrosion in the oil industry.

In our analysis, studied the exchanger 100E115A/B, and the terrible effect of the corrosion phenomenon on the equipment.

Our proposed solutions are to make coatings inside the tubes of the exchanger or increase the concentration of the inhibitor in the cooling water.

Key words: corrosion, heat exchanger, inhibitor.

ملخص

يعتبر التآكل في إنتاج النفط والغاز بشكل عام أكثر المشاكل خطورة في العالم ، حيث يضاعف الباحثون جهودهم البحثية لفهم آلية التآكل بشكل أفضل. يتمتع الفولاذ الكربوني والفولاذ المقاوم للصدأ بامتيازات في جميع المناطق الصناعية في بلادنا.

في هذا العمل ، بالإضافة إلى الدراسة النظرية للتآكل وهذه الأنواع والآليات المختلفة ، قمنا باختبار المبادل والمانع المستخدم لتقليل التأثير المدمر للتآكل في صناعة البترول.

في تحليلنا درسنا المبادل 100 E115A / B والتأثير الرهيب لظاهرة التآكل على المعدات.

حلولنا المقترحة هي عمل طلاءات داخل أنابيب المبادل أو لزيادة تركيز المثبط في مياه التبريد.

الكلمات المفتاحية: تآكل ، مبادل حراري ، مثبط.

Résumé

La corrosion dans la production de pétrole et gaz est généralement considérée comme le problème le plus sévère dans le monde, pour lequel les chercheurs multiplient leur effort de recherche pour mieux comprendre le mécanisme de la corrosion. L'acier au carbone et l'acier inoxydables bénéficient de privilèges dans tous les domaines industriels de notre pays.

Dans ce travail, en plus d'une étude théorique de la corrosion et ces différents types et ces mécanismes, nous avons testé au échangeur et l'inhibiteur utilisé pour minimiser l'effet destructif de la corrosion dans l'industrie pétrolière.

Dans notre analyse, ont étudié l'échangeur 100E115A/B, et l'effet terrible du phénomène de la corrosion sur l'équipement.

Nos solutions proposé sont de faire des revêtements à l'intérieur des tubes de l'échangeur ou augmenter la concentration de l'inhibiteur dans l'eau de refroidissement.

Mots clés : corrosion, échangeur thermique, inhibiteur.