



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCE

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Appliquée

Par :

M^{elle} BOUDAOUD Bouchra
M^{elle} DAHMANI Amina

Sur le thème

**Etude de l'efficacité inhibitrice de quelques polyoxométalates
dans un milieu corrosif :
Etude de cas Haoud Berkaoui et Rghoud Nouss- division
Sonatrach**

Soutenu le 08 juin 2023 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BENABDELLAH Mohamed	MCA	Université de Tlemcen	Président
Mme BOUDJEMA Souheyla	MCA	Université d'Ouargla	Encadrante
Mme BENAÏSSA Sihem	MCA	ENSTP	Examinatrice

Année Universitaire : 2022 ~ 2023

Dédicace

Avec l'aide d'Allah le tout puissant, ce travail est achevé

En guise de reconnaissance, Je dédie ce modeste travail à mes très chers parents dieu m'a sauvé pour leurs prières, leur soutien, leur amour, et leurs sacrifices pour moi, tout au long de mes études.

A mes chères Sœurs : Assia et Hadjer

A toute ma petite famille

A tous mes professeurs du primaire à l'université

A tous mes collègues de Master 2, promo chimie appliquée 2022/2023 Spécialement à mon cher binôme

Boudaoud Bouchra.

Et à tous ceux qui m'ont encouragé à continuer et à me lever à nouveau

Amina

Dédicace

Avec l'aide d'Allah le tout puissant, ce travail est achevé

En guise de reconnaissance, Je dédie ce modeste travail à mes très chers parents pour leurs prières, leur soutien, leur amour, et leurs sacrifices pour moi, tout au long de mes études.

A ma chère Sœur : Imène

A mes chers frères : Mohammed, Faysal, Slimane, Oussama.

A tous mes collègues de Master 2, chimie appliquée 2022/2023. Spécialement à mon cher binôme Dahmani

Amina.

A tous ceux qui m'ont appris un mot, une idée ou une leçon dans ma vie.

A tous mes enseignants.

-Bouchra-

Remerciement

Ce travail de recherche a été réalisé au sein du Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO) de l'Université de Tlemcen, dirigé par le **Professeur ZINANI Chawki**.

Nous tenons tout d'abord à remercier dieu le tout puissant, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail. Nous tenons à adresser notre remerciement les plus chaleureux et notre profonde gratitude à notre encadreuse **Mme. BOUDJEMA Souheyla** maître de conférence A à l'Université Kasdi Merbah Ouargla pour nous avoir proposé le thème de ce mémoire. C'est grâce à sa grande disponibilité, ses conseils, ses orientations et ses encouragements que nous avons pu mener à bien ce travail. Nous sommes conscientes de l'honneur que nous a fait **Dr. BENABDELLAH Mohamed** à l'Université Abou-Bekr Belkaid - TLEMCEM étant président du jury et **Dr. BENAÏSSA Sihem** à l'Ecole Nationale Supérieure des Travaux Publics d'avoir accepté d'examiner ce travail. Sans oublier de remercier vivement tous les enseignants de la science de la matière et spécialement les enseignants de la chimie appliquée qui ont contribué à la formation et l'encadrement dont nous avons bénéficié tout au long de nos études.

Nos profonds remerciements vont également à tous mes collègues sans exception, nous n'oublions pas de remercier aussi à toute l'équipe du service de corrosion dans la direction régionale Haoud Berkaoui –Ouargla pour ces précieuses orientations.



Sommaire

Introduction générale :	1
-------------------------	---

Chapitre 1 : partie bibliographique

I. Introduction :	2
II. La corrosion dans les installations pétrolières :	2
II. 1. C'est quoi la corrosion d'acier ?	2
II. 2. Les réactions de la corrosion :	2
II. 3. Les différents modes de la corrosion :	4
III. La base de la corrosion :	4
IV. Effet de divers paramètre sur la corrosion de métaux:	6
V. Lutte de corrosion par l'utilisation des inhibiteurs :	6
V. 1. Définition d'inhibiteur :	7
V. 2. Mode d'action des inhibiteurs de corrosion :	7
V. 3. Comment peuvent classer les inhibiteurs de corrosion ?	7
VI. Généralité sur les polyoxométalates :	7
VI. 1. Définition :	7
VI. 2. Les types des polyoxométalates :	8
VI. 3. Structure de Keggin :	8
VII. L'utilisation des POMS dans la corrosion des aciers dans différents milieux :	9
VIII. Corrosion des aciers au carbone dans l'acide et l'eau de formation des champs pétrolifères contenant du CO ₂ :	11

Chapitre 2 : partie expérimental

I. Introduction :	12
II. Méthodes d'évaluation de l'inhibition de corrosion :	12
II. 1. Présentation de l'acier :	12
II. 2. Préparation d'échantillon :	12
III. Milieux étudiés :	13
IV. Les inhibiteurs utilisés :	14
V. Analyse de surface des aciers :	14
VI. La méthode gravimétrique :	15
VII. Présentation de la direction régionale de Haoud Berkaoui :	16
VIII. Présentation de la direction régionale Rhourd Nouss:	18
IX. Optimisation des paramètres affectant du l'acier API N80, X52 par le plan d'expérience :	18

Chapitre 3 : Résultats et discussion

I. Introduction :	20
II. Evaluation des inhibiteurs de corrosion dans différents milieu :	20
II. 1. Etude de l'inhibition de corrosion des POMs sur l'acier API N80 dans un milieu corrosif de l'acide chlorhydrique 1M à T= 25°C par la méthode gravimétrique :	20
II. 2. Etude de l'inhibition de corrosion des POMs intercalé sur l'acier API N80 dans l'eau albien par la méthode gravimétrique :	21

II. 3. Optimisation des paramètres affectant la corrosion du l'acier API N 80 par plan d'expérience :.....	22
III. Morphologie de la surface de l'acier API N80 :.....	28
IV. Paramètres d'activation thermodynamiques du processus de corrosion :.....	28
V. Isotherme d'adsorption et mécanisme d'inhibition :.....	32
Conclusion générale.....	34

La liste des figures

Chapitre I :

Figure I-1 : Corrosion du fer en milieu acide.....	2
Figure I-2 : diagramme de Pourbaix du fer.....	3
Figure I-3 : Différentes structures primaires des polyoxométalates.....	7
Figure I-4 : Cinq isomères de POM de type Keggin.....	8

Chapitre II :

Figure II-1 : avant polissage.....	14
FigureII-2 : après polissage.....	14
Figure II-3 : Schéma du principe de mesure dans microscopie électronique à balayage.....	15
FigureII- 4: Situation géographique de HBK.....	17
FigureII-5: situation géographique de la région de RHOUD NOUSS.....	18

Chapitre III :

Figure III -1: Variation de l'efficacité des différents inhibiteurs e fonction de la concentration sur l'API N80 dans 1 M d'HCl pendant 1 h d'immersion.....	21
Figure III-2 : comparaison des efficacités expérimentales et modélisés (prévus).....	25
Figure III-3 : Représentations graphiques de la surface et des courbes de niveau (Contour) pour l'efficacité dans le milieu acide : (a) effet du temps et de la température sur l'efficacité (Interaction AC), (b) effet de la concentration et de l'inhibiteur sur l'efficacité (Interaction BD).....	26
Figure III-4 : Analyse MEB de la surface de l'acier au carbone après 2 heures d'immersion : (a) surface polie ; (b) en absence d'inhibiteur ; (c) en présence de 40 ppm PVMo-inter.....	28
FigureIII-5 : Variation de $\ln(V/T)$ en fonction de $(1/T)$ en l'absence et en présence d'inhibiteur PRuW dans l'eau albien avec l'acier API N80 pendant 1 h d'immersion.....	29
FigureIII-6: Variation de $\ln(V_t)$ en fonction de $(1/T)$ en l'absence et en présence d'inhibiteur PRuW dans l'eau albien avec l'acier API N80 pendant 1 h d'immersion.....	29
FigureIII-7 : Variation de $\ln(V_c/T)$ en fonction de $(1/T)$ en l'absence et en présence d'inhibiteur dans le milieu acide avec l'acier API N80.....	30
FigureIII-8 : Variation de $\ln(V_t)$ en fonction de $(1/T)$ en l'absence et en présence d'inhibiteur dans le milieu acide avec l'acier API N80.....	30
Figure III-9: Variation de $\ln(V_c/T)$ en fonction de $(1/T)$ en l'absence et en présence d'inhibiteur dans le condensat avec l'acier X52.....	31
Figure III-10 : Variation de $\ln(V_t)$ en fonction de $(1/T)$ en l'absence et en présence d'inhibiteur dans le condensat avec l'acier X52.....	31
Figure III-11 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de PRuW-inter sur l'acier API N80 dans l'eau albien à 25°C.....	32
Figure III-12: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du des différents inhibiteurs sur l'acier API N80 dans le milieu acide à 25°C.....	32

La liste des tableaux

Chapitre I :

Tableau I-1: Différents types d'atomes d'oxygènes dans la structure Keggin.....	8
Tableau I-2 : Efficacité d'inhibition de la corrosion de certains inhibiteurs à base de POMs sous différentes conditions d'emplois	10

Chapitre II :

Tableau II-1 : Constitution chimique de l'acier API grade N 80 et XC 52 (%Atomique) (rapport du service technique, Sonatrach /Division production /Haoud Berkaoui, Ouargla).....	12
Tableau II-2 : Composition chimique d'eau Albien (rapport du service technique, Sonatrach /Division production /Haoud Berkaoui, Ouargla).....	13
Tableau II-3 : Composition chimique de condensat.....	14
Tableau II-4: Variables indépendantes et niveaux du plan d'expérience de Box-Behnken.....	19

Chapitre III :

Tableau III- 1: L'efficacité des différents inhibiteurs et la vitesse de corrosion avec l'acier APIN80 pendant 1 heure d'immersion dans 1 M d'HCl.....	20
Tableau III-2 : la vitesse de corrosion et l'efficacité d'inhibiteur PRuW-inter avec l'acier API N80 pendant 1 heure d'immersion à température ambiante.....	21
Tableau III-3 : la vitesse de corrosion et l'efficacité d'inhibiteur PRuW-inter avec l'acier API N80 pendant 1 heure d'immersion à différentes températures.....	22
TableauIII-4 : Plan d'expérience et résultats du plan d'expérience Box-Behnken.....	22
TableauIII-5 : Analyse ANOVA pour le modèle quadratique (Réponse 1: efficacité (Milieu acide)).....	24
TableauIII-6: Analyse ANOVA pour le modèle quadratique (Réponse 2: efficacité (condensat)).....	27
Tableau III -7: Paramètres thermodynamiques de l'acier API N 80 dans l'eau albien en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur PRuW-inter.....	29
Tableau III -8: Paramètres thermodynamiques de l'acier API N 80 dans le milieu acide en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur.....	30
Tableau III -9: Paramètres thermodynamiques de l'acier X52 dans le condensat en 'absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur.....	31
TableauIII-10: Paramètres thermodynamiques de l'acier X52.....	33



Introduction générale

La corrosion est un gros problème qu'elle endommage les métaux en raison de l'attaque par les réactions environnementales sur des matériaux ou des métaux, ainsi que par des menaces naturelles latentes accompagnées de la production de pétrole et de gaz, et le transport [1].

La corrosion dans l'industrie chimique notamment l'industrie pétrolière est principalement causée par les liquides et les gaz utilisés dans les procédés chimiques. Ils corrodent les appareils de traitement et les conteneurs de stockage de l'intérieur en attaquant leurs surfaces métalliques internes [2].

Actuellement, plus d'un million de kilomètres de pipelines transportent du pétrole brut et du gaz dans le monde. Ils sont fabriqués à partir de différentes qualités d'acier au carbone qui dépendent des exigences et des conditions du travail [3]. Ces pipes vont être exposées non seulement à des gaz corrosifs tel que O_2 , H_2S , CO_2 mais aussi à des acide par exemple HCl qui est utilisé dans le processus de nettoyage, cela provoque le phénomène de corrosion est avec le temps une dégradation des matériaux [4].

La corrosion est devenue courante dans les puits à haute pression produisant du pétrole par oléoduc. Des tubes revêtus, des alliages et des inhibiteurs peuvent être utilisés pour lutter contre cette corrosion. Les puits de pétrole acide manipulent du pétrole qui a une teneur en soufre très élevée, représentant ainsi un environnement plus corrosif. Cette corrosion est considérablement réduite par les inhibiteurs qui sont injectés en continu sur la corrosivité du puits. La protection cathodique, les inhibiteurs et les peintures sont les différentes méthodes utilisées pour la prévention de la corrosion de ces structures [5].

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'utilisation des inhibiteurs de corrosion qui sont devenues indispensables pour limiter l'attaque des matériaux métalliques.

La région de Haoud Berkaoui situé à 100 Km au sud de Hassi Messaoud, et la région de Rghoud Nouss situé est à 230 Km au sud-est du Hassi Messaoud, objet de cette étude, là où l'extraction du pétrole de ces régions nécessite d'injecter une quantité importante d'eau avec une forte pression dans les profondeurs de la terre. Afin d'intensifier la quantité d'eau injectée, l'eau jurassique a été remplacée par l'eau qui provient de la nappe Albienne, et Cette eau est traitée par injection des inhibitrices anti-corrosion.

L'objectif principal de ce travail est l'utilisation des inhibiteurs à base de POMs de type Keggin $[PVW_{11}O_{40}]$, $[PRuW_{11}O_{39}]$ et $[PVMo_{11}O_{40}]$ dans l'étude de la variation de la vitesse d'inhibition de la corrosion électrochimique sur l'acier X52 et API N80 grade B ; par suivi une méthode de perte de masse en milieu aqueux et acide. Par conséquent, c'est l'ensemble de toutes ces considérations qui nous a amené à entreprendre ce travail réparti en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une revue bibliographique sur la corrosion et les inhibiteurs de corrosion à base de polyoxométalates.

Le deuxième chapitre concerne la partie expérimentale qui rassemble la composition de l'acier étudié et la perte de masse tout en suivant les différents paramètres (T ; C ; t) due à la corrosion de l'acier dans les milieux considérés par la méthode gravimétrique.

Le troisième chapitre contient une discussion et une analyse des résultats trouvés et leur interprétation dans notre travail.

Partie Bibliographique

I. Introduction :

Le phénomène de corrosion est aussi ancien que l'histoire des métaux, reconnu comme une menace qui les détruit. La corrosion est connue depuis longtemps, c'est un phénomène de dégradation des métaux et alliages sous l'influence oxydante de leur environnement. Pour contrer cette détérioration, diverses méthodes de protection ont été développées, toutes conçues pour ralentir la vitesse de corrosion [6]. En fait, l'utilisation d'inhibiteurs est l'une des méthodes les plus pratiques pour prévenir la corrosion dans divers environnements (milieu) [7].

Dans ce chapitre nous aborderons l'étude de l'efficacité inhibitrice de la corrosion des aciers (pipes) en différents milieux (acide, aqueux) et l'utilisation des polyoxométalates comme inhibiteur pour assurer sa protection en ces milieux.

II. La corrosion dans les installations pétrolières :

II. 1. C'est quoi la corrosion d'acier ?

La corrosion de l'acier est la détérioration et la destruction irréversibles du matériau en acier et de ses propriétés vitales en raison de la réaction électrochimique ou chimique de sa surface à des facteurs environnementaux tels que les acides, l'humidité et l'oxygène [5]. La corrosion de l'acier peut causer de graves défaillances et des dommages coûteux aux applications critiques de l'acier, telles que les structures et les équipements industriels [8].

II. 2. Les réactions de la corrosion :

Les réactions de corrosion des matériaux métalliques sont de nature électrochimique, c'est-à-dire que la réaction peut être divisée en une réaction d'oxydation (réaction anodique) et une réaction de réduction (réaction cathodique). Dans le cas de la corrosion, la réaction d'oxydation des métaux est couplée à la réduction des espèces dans l'environnement/électrolyte.

Les deux réactions les plus typiques ayant lieu dans les milieux aqueux sont la réduction des protons ou la réduction de l'oxygène dissous dans l'eau.



Corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique est donnée par la réaction suivante :

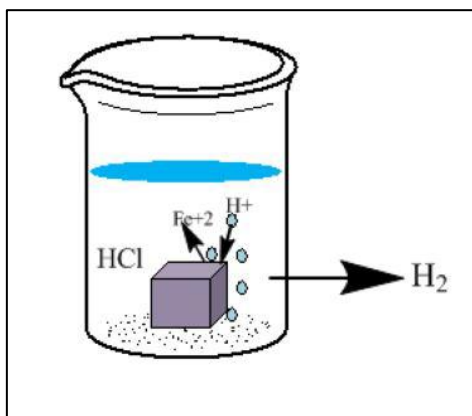
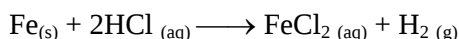
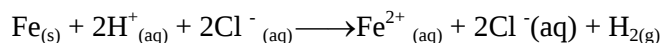
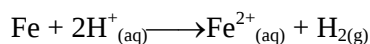


Figure I -1 : Corrosion du fer en milieu acide.

- ❖ En milieu aqueux :
- Pour un milieu acide :

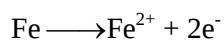


- L'agent oxydant est un solvate de protons : $\text{H}^+_{(aq)}$.
- Les produits de la réaction sont des ions ferreux solvates : $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$ et de l'hydrogène gazeux $\text{H}_{2(g)}$.
- Les ions chlorure ne participent pas directement à la réaction, alors :

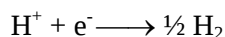


La corrosion électrochimique de l'acier peut être décrite de manière simplifiée, l'acier dissout le avec la réaction suivante :

- Réaction de dissolution anodique du métal (Fe) :

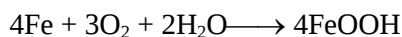


- Réaction de réduction cathodique électrolytique (Ox) :



- Pour un milieu neutre ou basique :

La corrosion des métaux est généralement causée par la réaction du métal avec l'oxygène. En cas d'humidité :



Cette équation montre également de l'eau, car l'oxygène gazeux sans humidité n'est corrosif qu'à des températures élevées (plusieurs centaines de degrés Celsius) [9].

Les considérations thermodynamiques pour différentes réactions possibles pour un système métal/ H_2O peuvent être résumées dans des diagrammes potentiel-pH, appelés diagrammes de Pourbaix (ces diagrammes ont été compilés par Marcel Pourbaix en 1963). La figure ci-dessous montre à titre d'exemple le diagramme de Pourbaix pour le fer.

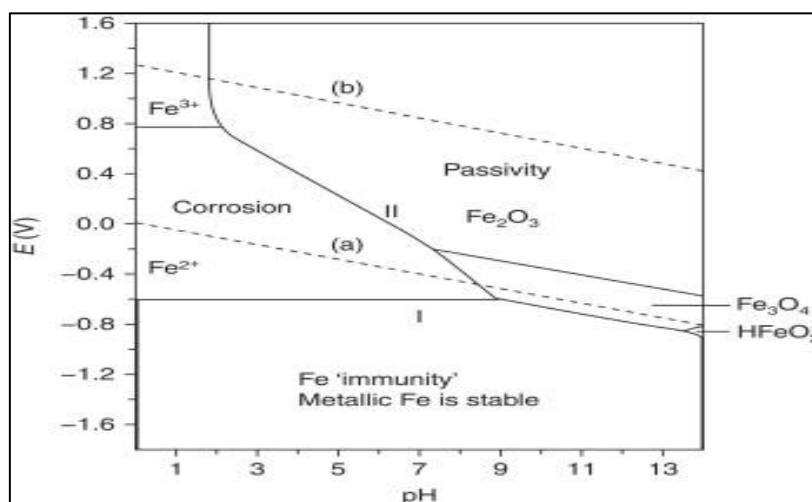


Figure I -2 : diagramme de Pourbaix du fer [10].

Le diagramme donne les régions de stabilité pour différentes espèces dissoutes ou solides en fonction du pH et du potentiel. Les lignes pointillées représentent les équilibres des électrodes d'hydrogène et d'oxygène. La région entre ces deux lignes indique donc la région de stabilité de l'eau.

Les lignes pleines représentent les équilibres calculés pour les différentes réactions électrochimiques et chimiques pertinentes considérées. Les régions entre ces lignes représentent les plages de stabilité du fer et de ses produits de corrosion.

De tels diagrammes permettent donc de prédire si le métal sera inerte (pas de réaction : région de stabilité thermodynamique du métal), se dissoudra activement (région de stabilité de Me^{n+}), ou sera recouvert d'oxydes de surface (région de stabilité des oxydes Me). Comme on peut le voir sur le diagramme de fer, le fer n'est pas inerte dans les solutions aqueuses, mais la passivation par les oxydes de fer devient possible avec une combinaison appropriée de potentiels et de pH [11].

II. 3. Les différents modes de la corrosion :

Il existe différents types de corrosion, on distingue :

- Corrosion chimique :

La corrosion chimique fait référence à la destruction progressive de la surface d'un métal due à la réaction de la surface avec des substances présentes dans son environnement extérieur. Elle est souvent caractérisée par l'oxydation d'un métal avec un acide pour former des oxydes. La corrosion chimique commence à un endroit où un métal donné est soumis à une contrainte ou isolé de la circulation d'air [12].

- Corrosion biochimique :

La corrosion biochimique, également appelée corrosion influencée par les microbiologiques (MIC) ou biocorrosion, est « corrosion affectée par la présence ou l'activité (ou les deux) de micro-organismes dans les biofilms à la surface du matériau corrodé ». Ce matériau corrodant peut être un métal (comme l'acier ou les alliages d'aluminium) ou un non-métal (comme le béton ou le verre) [13].

- Corrosion en présence d'une sollicitation mécanique :

Ce type de corrosion entraîne une usure liée aux contraintes, par exemple dans les propriétés mécaniques des matériaux [14].

- corrosion électrochimique :

Dans ce processus, une surface métallique est continuellement corrodée par d'autres métaux avec lesquels elle est en contact, en raison d'un électrolyte et du flux d'un courant électrique entre les deux métaux, causé par une source externe de forçage électromoteur [15].

III. La base de la corrosion :

Les métaux commencent à se corroder lorsqu'ils réagissent avec d'autres substances telles que l'oxygène, l'hydrogène, un courant électrique ou même des bactéries ou de la saleté. La corrosion peut également avoir lieu lorsque des métaux tels que l'acier sont occupés sous tant de contraintes que les

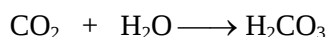
matériaux se fissurent. Les différents paramètres qui contribuent à la corrosion du matériau comprennent :

❖ Corrosion par CO₂ « Sweet corrosion » :

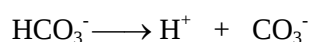
« Sweet corrosion » est un type de corrosion qui se produit sans niveaux élevés de sulfure d'hydrogène ou d'autres types de sulfure. Le dioxyde de carbone et l'acide carbonique sont généralement les causes de ce type de corrosion et aussi est un terme généralement utilisé dans les industries des champs pétrolifères, du stockage du pétrole et du transport du pétrole pour différencier la corrosion causée par les combustibles fossiles contenant une grande quantité de sulfures et ceux qui n'en contiennent pas.

La corrosion « Sweet corrosion » est également connue sous le nom de corrosion par CO₂.

Elle est causée par la présence de dioxyde de carbone (CO₂) dissous dans l'eau pour former de l'acide carbonique (H₂CO₃) selon la réaction suivante :



Ce dernier est réagi avec les carbonates ; les bicarbonates et les protons après l'équilibre ;
Suivant les équations suivantes :



La croissance de carbonate de fer (FeCO₃) sur les parois internes des canalisations en acier au carbone peut réduire la corrosion interne en bloquant les sites actifs sur la surface de l'acier et en créant une barrière de diffusion. Deux des principaux aspects à prendre en compte lors de la prévision des taux de corrosion des pipelines dans des environnements de CO₂ sont la cinétique de formation du film et le niveau de protection offert par le film dans différentes conditions de fonctionnement.

Cette recherche porte sur la compréhension des facteurs (le pH, la température et la composition du fluide) régissant le taux de précipitation, la cinétique de formation et les propriétés protectrices de la couche de FeCO₃.

Selon la loi de Henry, la pression partielle du CO₂ est directement proportionnelle à la concentration du CO₂ à l'état dissous.

$$\text{Solubilité de CO}_2 \text{ dissous} = K \cdot P(\text{CO}_2)$$

Par conséquent, l'augmentation de la pression augmente la solubilité et l'augmentation de la température diminue la solubilité du CO₂ dans le liquide [16].

❖ Corrosion par les composés sulfurés « Sour corrosion » :

La combinaison de H₂S et d'eau pourrait produire de l'acide sulfurique qui a un effet corrosif sur les aciers au carbone. En cas de sulfure d'hydrogène humide, l'effet corrosif augmente rapidement.

À une certaine température, la vitesse de corrosion a augmenté progressivement avec la pression partielle de H_2S . Sous une pression partielle plus élevée, on peut également trouver une corrosion évidente par piqûres, dont la morphologie était différente de celle formée à basse température.

A une concentration supérieure à 0,5 M de H_2S dans le gaz et à 5 mg/L ou plus dans l'eau, la corrosion de H_2S est établie sur le chemin suivant [17] :

La réaction anodique : $\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$

Dissociation de H_2S : $\text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{H}^+ + \text{HS}^-$

$\text{HS}^- \longrightarrow \text{S}^{2-} + \text{H}^+$

La réaction cathodique : $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$

$\text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-} \longrightarrow \text{FeS}$

La réaction global : $\text{Fe} + \text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{FeS} + \text{H}_2$

IV. Effet de divers paramètre sur la corrosion des métaux:

Plusieurs facteurs influencent la vitesse de corrosion, notamment la diffusion, la température, le temps d'immersion, la conductivité, le type d'ions, la valeur du pH et le potentiel électrochimique. Nous allons explorer ici les différents facteurs contribuant à la vitesse de corrosion :

- **La valeur du pH** : Est un facteur important influençant le taux de corrosion, car les ions hydrogène ont la capacité de modifier la surface du métal et modifient donc le taux de corrosion.
- **Le temps d'immersion** : L'épaisseur du film d'oxyde augmente et le taux de corrosion diminue avec l'augmentation du temps d'immersion.
- **Température** : Comme les taux de corrosion sont déterminés par diffusion, les taux de diffusion sont également contrôlés par la température. L'acier et les autres métaux se corrodent plus rapidement à des températures plus élevées qu'à des températures plus basses.
- **Types d'ions** : Les ions chlorure sont généralement les plus destructeurs, les sulfates et autres ions contenant du soufre présentant également des problèmes majeurs. Les ions chlorure ont un effet destructeur sur les propriétés protectrices de toute rouille produite en empêchant la formation d'oxydes plus protecteurs et plus denses. Les ions contenant du soufre sont impliqués dans des réactions génératrices d'électrons supplémentaires au sein de la rouille elle-même, ce qui forme à son tour un processus cyclique d'auto-régénération [18, 19].

V. Lutte de corrosion par l'utilisation des inhibiteurs :

Les méthodes pratiques disponibles pour la protection du métal contre la corrosion sont diverses. Parmi ces méthodes peuvent être utilisées individuellement ou en combinaison.

L'une des meilleures méthodes connues de protection contre la corrosion consiste à utiliser des inhibiteurs de corrosion au lieu d'utiliser les diverses méthodes pour éviter ou empêcher la destruction ou la dégradation de la surface métallique.

V. 1. Définition d'inhibiteur :

En chimie, un inhibiteur est une substance qui retarde, ralentit ou prévient une réaction chimique. On peut aussi l'appeler un catalyseur négatif. Les inhibiteurs doivent répondre à un certain nombre d'exigences :

- ✓ Réduire la vitesse de corrosion des métaux (tout en conservant les propriétés physiques et chimiques).
- ✓ Stable en présence d'autres composants du substrat, en particulier les oxydants, et aux températures de fonctionnement.
- ✓ Efficace à faible concentration.
- ✓ Répond aux normes non toxiques[20].

V. 2. Mode d'action des inhibiteurs de corrosion :

Les inhibiteurs de corrosion agissent essentiellement sur l'un des trois mécanismes. Quels sont ces trois mécanismes ? Laissez-nous étudier ci-dessous :

- ✓ Chimisorption- l'inhibiteur est absorbé chimiquement à la surface du métal et forme une fine couche protectrice de film avec effet inhibiteur ou par combinaison entre les ions inhibiteurs et la surface métallique.
- ✓ Formation d'un film mince d'oxyde par l'inhibiteur qui protège la base du métal. L'aspect mécaniste (intervention dans les processus corrosifs fondamentaux).
- ✓ La réaction de l'inhibiteur avec un composant potentiellement corrosif présent dans les milieux aqueux et le produit est complexe

Par l'utilisation de substances toxiques cathodiques, les réactions cathodiques sont diminuées pour s'adapter aux réactions anodiques[21].

V. 3. Comment peuvent classer les inhibiteurs de corrosion ?

Les inhibiteurs peuvent être classés de différentes manières :

- ✓ Par domaines d'application (formulation du produit : inhibiteurs organiques ou minéraux).
- ✓ Par mécanisme réactionnel (mécanismes d'interface et principe fonctionnel (adsorption et/ou formation de film)).
- ✓ Par réaction partielle (mécanismes d'action électrochimiques : inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes) [6].

VI. Généralité sur les polyoxométalates :**VI.1. Définition :**

Les polyoxométalates (abrégé POM) sont des ions polyatomique, généralement un anion, qui se compose de trois oxyanions de métaux de transition ou plus liés entre eux par des atomes d'oxygène partagés pour former des cadres fermés en 3 dimensions. Les atomes métalliques sont généralement des métaux de transition du groupe 6 (Mo, W) ou moins communément du groupe 5 (V, Nb, Ta) et Tc dans leurs états d'oxydation élevés [28]. Ainsi les polyoxométalates (POM) sont définis comme des agrégats anioniques métal-oxo inorganiques du générique formule $[M_xO_y]^{n-}$ avec plusieurs ($n \geq 2$) [22] .

VI.2. Les types des polyoxométalates :

Les polyoxométalates (POM) sont constitués d'isopolyanions (IPA) et d'hétéropolyanions (HPA).

Dans cette section, nous décrivons les structures de base des hétéropolyanions (HPA) qui sont généralement caractérisés par le rapport X/M qui définit la structure. Dans ce contexte, un grand nombre de clusters HPA peuvent être produits car divers atomes métalliques (M) et hétéroatomes (X) avec différents rapports X/M peuvent être incorporés dans les structures HPA. Les clusters HPA sont généralement associés à un certain nombre de molécules d'eau qui assurent la cohésion cristalline du structure [23].

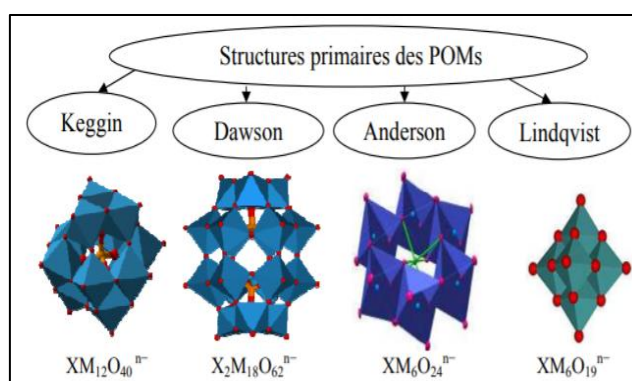


Figure I -3 : Différentes structures primaires des polyoxométalates.

Dans ce mémoire nous nous intéressons à la structure de Keggin.

VI.3. Structure de Keggin :

La structure Keggin est la forme structurale la plus connue pour les hétéros polyacides. C'est la forme structurale des anions α -Keggin, qui ont une formule générale de $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, où X est l'hétéroatome (le plus souvent sont le phosphore pentavalent PV, le silicium tétravalent Si IV ou le bore trivalent BIII), M est l'addendum atome (les plus courants sont le molybdène Mo et le tungstène W), et O représente l'oxygène.

La structure a une symétrie tétraédrique complète et est composée d'un hétéroatome entouré de quatre atomes d'oxygène pour former un tétraèdre. L'hétéroatome est situé au centre et mis en cage par 12 unités octaédriques MO_6 liées les unes aux autres par les atomes d'oxygène voisins.

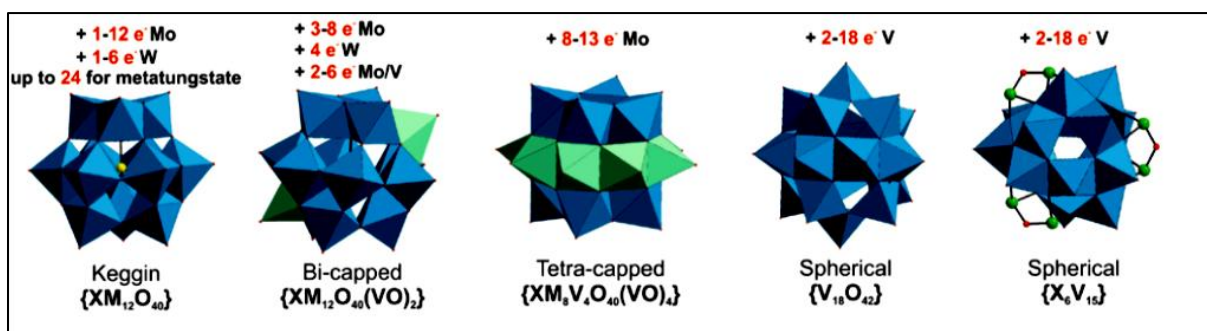
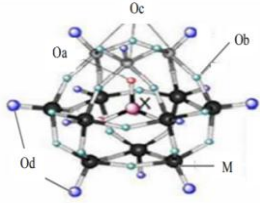


Figure I -4 : Cinq isomères de POM de type Keggin.[24]

La structure de Keggin présente quatre types d'oxygène qui sont dans ce tableau ci-dessous :

Tableau I -1: Différents types d'atomes d'oxygènes dans la structure Keggin[25].

Type	Nombre d'atomes	Propriétés	
O _a	4 oxygènes	Communs au tétraédrique central XO ₄ et aux trois groupements trimétalliques M ₃ O ₁₃ (X-O _a)	
O _b	12 oxygènes pontant	Communs à deux octaèdres partageant un sommet lié au groupement M ₃ O ₁₃ (M-O _b -M)	
O _c	12 oxygènes pontant	Communs à deux octaèdres partageant une arête (M-O _c -M)	
O _d	12 oxygènes terminaux	Liés avec une double liaison à un seul atome métallique (M=O _d)	

VII. L'utilisation des POMS dans la corrosion des aciers dans différents milieux :

Les POMs, qui sont une sorte de cluster métal-oxygène anionique bien défini et de taille nanométrique possédant une faible toxicité, une grande affinité pour les électrons et une stabilité structurale, ont été largement utilisés dans les domaines liés à l'énergie[26, 27]. Ces excellentes propriétés les rendent également intéressants en tant qu'inhibiteurs de corrosion oxydants et filmogènes[28]. La majorité des POMs basés sur des structures de type Keggin et Wells-Dawson présentent un caractère redox très actif. L'effet inhibiteur de corrosion élevé des POMs est basé sur leur capacité à accepter les électrons sans provoquer de modifications de leur structure. Cela permet la formation de sels insolubles qui se déposent directement sur la surface métallique, empêchant le métal d'être exposé à un environnement corrosif. En 1994, Lomakina et al ont utilisé plusieurs hétéropolytungstates comme inhibiteurs de corrosion de l'aluminium et des alliages dans l'eau à haute température[29]. Liang et Al. ont découvert que Na₃PW₁₂O₄₀ et H₄PW₁₁VO₄₀ pouvaient retarder efficacement la corrosion de l'acier au carbone dans une solution de LiBr à 55 %[30, 31]. Hamdani et al ont rapporté que l'heptamolybdate d'hexa-ammonium tétra hydraté pouvait agir comme inhibiteur de corrosion anodique pour l'acier inoxydable 304 dans une solution de HCl 0,5 M, et que l'efficacité de l'inhibition pouvait atteindre plus de 90 %[32]. En outre, les recherches sur les composites à base de POM en tant qu'inhibiteurs de corrosion des métaux ont été de plus en plus nombreuses. Cases Ibarra et al ont rapporté que les revêtements de poly pyrrole/PW₁₂O₄₀³⁻ protègent les électrodes en acier au carbone contre la corrosion dans les solutions aqueuses de chlorure[33]. Selon les travaux rapportés par Rao et al. Les matériaux moléculaires hybrides POM ferrocène montrent des performances significatives en matière d'inhibition de la corrosion lorsqu'ils sont revêtus sur des plaques d'acier inoxydable (SS. 316 grade) dans des solutions de H₂SO₄ et de Ringer à 0,5 M[28].

Le tableau I-2 résume l'efficacité d'inhibition de la corrosion de certains inhibiteurs à base de POMs sous différentes conditions d'emplois.

Tableau I -2: Efficacité d'inhibition de la corrosion de certains inhibiteurs à base de POMs sous différentes conditions d'emplois.

POMs	Carbon steel	Conditions				Efficacité d'inhibition (%)	Méthodes de mesures	Réf
		Temps d'immersion	[C]	T(C°)	PH			
K ₇ [AlW ₁₁ O ₃₉].15H ₂ O	XC38	24h	100	20	0.1M NaCl	61.8%	Polarisation + SIE	[34]
K ₇ [PW ₁₂ O ₃₉].14H ₂ O			50			46.6%		
K ₉ [AlW ₁₂ O ₃₉].15H ₂ O			50			35.6%		
K ₉ [PW ₁₁ O ₃₉].14H ₂ O			25			54.40%		
Na ₃ [PMo ₁₂ O ₄₀]	A ₃	70h	500	20	3.5% NaCl	60.92%	Perte de masse	[35]
Na ₃ [PW ₁₁ O ₄₀]						65.54%		
Na ₄ [PW ₁₁ VO ₄₀]						72.97%		
Na ₅ [PW ₁₀ V ₂ O ₄₀]						71.62%		
H ₃ [PMo ₁₂ O ₄₀].15H ₂ O	SS430	40min	0.006	26	1N	57.21%	Eléctrochimique	[36]
H ₃ [PW ₁₂ O ₄₀].17H ₂ O		5min	0.012		H ₂ SO ₄	34.14%		

VIII. Corrosion des aciers au carbone dans l'acide et l'eau de formation des champs pétrolifères contenant du CO₂

L'évaluation de la corrosion de l'acier au carbone dans l'eau de production du pétrole brut est d'un grand intérêt pour l'industrie pétrochimique en raison des pertes économiques et humaines coûteuses qu'elle entraîne[37]. L'acier au carbone est considéré comme le matériau le plus économique et le plus courant dans l'industrie du pétrole et du gaz[38, 39]. Cependant, la corrosion de l'acier au carbone est fréquente dans les environnements difficiles[40], ce qui entraîne non seulement d'énormes pertes économiques, mais aussi de graves problèmes de sécurité. En particulier, la plupart des tuyaux ou tubes en acier au carbone sont enterrés[41, 42]. Les comportements de corrosion de l'acier au carbone sont généralement affectés par divers facteurs[43], tels que la pression, la température, la concentration ionique, l'état de l'écoulement ou le modèle d'écoulement dans les tuyaux[44, 45]. Un tubage en acier résistant à la corrosion est essentiel pour garantir la sécurité et l'intégrité des outils de fond de puits de pétrole et de gaz[46]. Il est essentiel de renforcer et de protéger le tubage et les autres outils de fond dans les puits de pétrole et d'eau afin d'éviter les fuites de pétrole et de gaz pendant la production[47, 48] et de garantir un fonctionnement normal pendant toute la durée de vie d'un puits de production[49, 50].

L'eau produite est généralement associée au pétrole brut du réservoir pétrolier qui s'infiltre dans le sol[51] et contient des composants très corrosifs, tels que des chlorures, des milieux acides et des solides dissous[52, 53]. Des acides forts sont souvent pompés dans les puits pour simuler la production en augmentant la perméabilité de la formation dans la région proche du puits[54]. À l'heure actuelle, pour répondre à la demande croissante de ressources pétrolières et gazières mondiales, certains gisements de pétrole et de gaz dans des environnements très corrosifs ont été continuellement exploités[47]. Cependant, les coupures d'eau dans les puits de pétrole et de gaz continuent d'augmenter pendant la période de production[55, 56].

La gravité croissante des dommages causés aux outils de fond de puits dans les gisements de pétrole et de gaz a rendu leur réparation plus difficile[57], et le nombre d'accidents continue d'augmenter chaque année[58], ce qui peut facilement entraîner l'abandon ou la fermeture de puits de pétrole et de gaz[59], perturber l'intégrité des modèles de puits de production et d'injection d'eau[60] et, enfin, réduire l'efficacité de l'exploitation ultérieure des gisements de pétrole et de gaz, entraînant des pertes substantielles de ressources matérielles et financières[61, 62].

La corrosion des puits de pétrole étant un processus lent et à long terme dans les conditions du terrain, il est très difficile de simuler les conditions de production réelles par des tests à l'échelle du laboratoire sur des durées d'essai relativement courtes[63]. De nombreux chercheurs ont réalisé des études sur les effets du HCO₃⁻ et du Cl⁻ sur les caractéristiques de corrosion de l'acier au carbone, mais la plupart des recherches se limitent aux milieux corrosifs neutres et acides qui ne contiennent qu'une petite quantité d'ions, et les milieux corrosifs ne sont généralement pas préparés sur la base de la composition ionique réelle de l'eau produite[64, 65]. Il est donc essentiel d'étudier les comportements corrosifs des outils en acier au carbone dans des conditions de production réelles (puits de production d'eau).



Partie expérimentale

I. Introduction :

Dans ce chapitre on expose les méthodes et les techniques expérimentales à utiliser ainsi qu'une description générale des milieux d'études (solutions corrosives) et les différents montages et appareillages utilisés pour de test gravimétrique.

Plusieurs paramètres ont été étudiés pour vérifier l'efficacité des inhibiteur a été réalisé tels que la concentration d'inhibiteur, température, temps d'immersion,...

II. Evaluation de l'inhibition de corrosion :

II. 1. Présentation de l'acier :

Les métaux ferreux sont des matériaux largement utilisés dans l'industrie pétrolière, leurs applications s'étendent des pipelines .les degrés d'acier étudier est la norme de l'Américain petroleum institut : API grade N80 et X52 grade B.

Les pipelines utilisées sous forme oléoduc cylindriques avec $d=4.216$ cm (1.660 pouces), qui atteint une profondeur d'environ 1200 m qui joue un rôle dans l'acheminement des produits traités vers la nappe albiennne .L'acier que nous utilisons se compose par différent matériaux qui sont présenter dans le tableau ci-dessous.

Tableau II -1 : Constitution chimique de l'acier API grade N 80 et XC 52 (%Atomique)
(rapport du service technique, Sonatrach /Division production /Haoud Berkaoui,Ouargla)

Eléments	Fe	C	Mn	Si	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	V	Aciers
Composition %	98.48	0.21	0.75	0.1	0.007	0.007	0.05	0.12	0.05	0.16	0.01	API N80
	98.70	0.1038	0.971	0.1261	<0.0021	0.0021	<0.005	<0.01	<0.005	<0.01	<0.005	XC 52
Eléments	Sn	Nb	Al	Co	Ti	W						
Composition %	<0.005	0.0419	0.032	<0.05	0.0025	<0.05						XC 52

II. 2. Préparation d'échantillon :

Les échantillons utilisés dans cette étude ont été obtenus à partir d'acier au carbone pour pipeline (N80). La gamme moyenne de composition chimique d'acier au carbone testé est indiquée dans le tableau II-1. Les plaques d'acier ont été découpées en coupons de dimension 1.95 x1x 0,3 cm pour API N80 et 1.85 x1 x0.5cm pour X52.

On procède avant tout essai gravimétrique au polissage. L'opération de polissage a été effectuée avec du papier abrasif de différentes granulométries : 60, 80, 100, 1000, 1200 afin d'obtenir un état de surface lisses planes et plus uniforme. Ensuite, les aciers ont rincés avec de l'eau distillée. Puis on sèche les échantillons à l'aire libre.



Figure II -1 : avant polissage.



Figure II -2 : après polissage.

III. Milieus étudiés :

- a. **Milieu aqueux :** Nous sommes intéressés aux deux milieux aqueux ; eau albien de la région Haoud Berkaoui (Ouargla) cette dernière traite les hydrocarbures lourds. Le deuxième milieu c'est le condensat de la région RHOUD NOUSS (Ilizi) pour les hydrocarbures légers.

➤ Eau albien (l'eau de formation) :

Nous avons utilisé l'eau Albien comme un milieu corrosif et sa composition chimique est représentée dans le tableau ci-dessous :

Tableau II-2 : Composition chimique d'eau Albien (rapport du service technique, Sonatrach /Division production /Haoud Berkaoui, Ouargla).

Echantillon	Eau de l'Albien	
Ph	8.11	
Cations	mg\l	még\l
Na ⁺	194.2	8.47
K ⁺	35.35	0.9
Ca ⁺⁺	221.84	11.09
Mg ⁺⁺	73.2	6.01
Ba ⁺⁺	ND	ND
Sr ⁺⁺	ND	ND
Fe ⁺⁺	0	0
Total		26.44
Anions	mg\l	még\l
HCO ₃ ⁻	174.46	2.86
CO ₃ ⁻	0	0
SO ₄ ⁻	753.08	15.68
Cl	354.57	10
Total		28.54
Extrait sec mg\l	1950	
Salinités en g\l	0.58	

ND : non décelable .

➤ Condensat :

L'échantillonnage fait à partir du puits RN43 par L'ingénieur SELAMA Ali. Les données de JEAUGAGE du puits sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau II-3 : Composition chimique de condensat.

23/03/2023	
Duse (")	42/64
Ptete(psi)	1275
Ttete (°C)	78
QGaz(m ³ /j)	508951
QCond(m ³ /h)	.093
QCond(m ³ /j)	2.244
Dens Gaz	.638
Dens Cond	.772
Rich N Cor(g/m ³)	3.4
Rich Cor(g/m ³)	15.15
QEau(l/h)	30
CO2(%)	0.9
Sal (ppm)	1287
Sal Eau (ppm)	1170
Type	JAUGEAGE
Reservoir	TAGS
Fluide	GAS
Observ	Test in line, p de service

b. Milieu acide :

La solution d'acide chlorhydrique 1M est préparée par dilution de l'acide commerciale (HCl, 37 %, Merck).

IV. Les inhibiteurs utilisés :

Dans ce mémoire, nous avons utilisé les inhibiteurs préparés et caractérisés par Madame BOUDJEMA Souheyla [66]. Ces inhibiteurs sont matériaux à base de polyoxométalates de type Keggin et qui sont intercalé dans l'argile (Bentonite de Maghnia) :

20 % PVMo-intercalé et 20 % PRuW intercalé avec :

PVMo: $H_4PVMo_{11}O_{40} \cdot 13 H_2O$

PRuW: $K_7PRuW_{11}O_{39} \cdot nH_2O$

V. Analyse de surface des aciers :

Les morphologies de la corrosion avant et après l'élimination des produits de corrosion, ainsi que les morphologies de la section transversale, ont été caractérisées par MEB. Les échantillons

d'acier, préparés comme décrit ci-dessus, ont été examinées après avoir été exposés pendant 24 heures en l'absence et en présence de la concentration optimale de l'inhibiteur (c.-à-d. 40 ppm). Une fois le temps d'immersion écoulé, les échantillons ont été retirés et rincés à l'eau désionisée. L'étude a été réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage JEOL avec un grossissement de 2000 9.

❖ Principe de la Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Est un type de microscope électronique qui scanne les surfaces de micro-organismes qui utilise un faisceau d'électrons se déplaçant à basse énergie pour focaliser et scanner des échantillons. Le développement des microscopes électroniques était dû à l'inefficacité de la longueur d'onde des microscopes optiques. Les microscopes électroniques ont des longueurs d'onde très courtes par rapport au microscope optique, ce qui permet une meilleure puissance de résolution [67].

Le microscope électronique à balayage fonctionne sur le principe de l'application de l'énergie cinétique pour produire des signaux sur l'interaction des électrons. Ces électrons sont des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et des électrons diffractés rétrodiffusés qui sont utilisés pour visualiser les éléments cristallisés et les photons [68]. La source des électrons et des lentilles électromagnétiques provient de lampes à filament de tungstène placées en haut de la colonne et elle est similaire à celles du microscope électronique à transmission. Les électrons sont émis après l'application d'énergie thermique à la source d'électrons et autorisés à se déplacer dans un mouvement rapide vers l'anode, qui a une charge positive. Le faisceau d'électrons active l'émission d'électrons primaires diffusés (primaires) à des niveaux d'énergie élevés et d'électrons secondaires à des niveaux de basse énergie à partir de la surface de l'échantillon. Le faisceau d'électrons interagit avec l'échantillon pour produire des signaux qui donnent des informations sur la topographie de surface et la composition de l'échantillon[69].

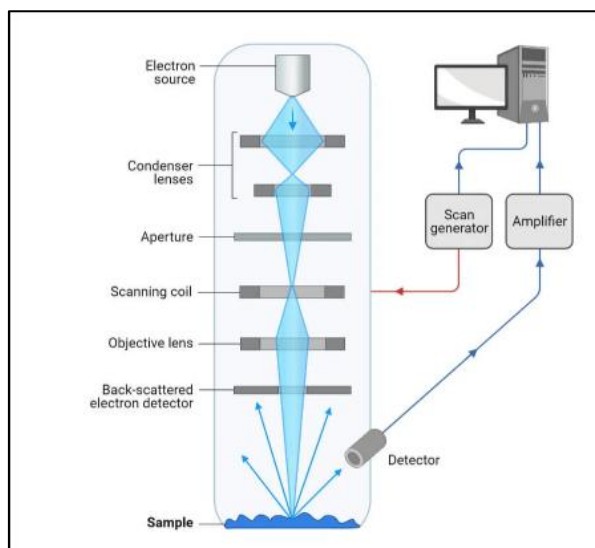


Figure II-3 : Schéma du principe de mesure dans microscopie électronique à balayage.

VI. La méthode gravimétrique :

Cette méthode présente l'avantage d'être facile à mettre en œuvre, et de ne pas nécessiter un équipement important, son principe repose sur la mesure de la perte de masse (Δm) subie par un échantillon de surface S , pendant un temps d'immersion t dans une solution corrosive à température constante. Les essais de perte de masse ont été réalisés dans un bécher de 250 ml. Un bain-marie a été

utilisé pour permettre de maintenir l'électrolyte à la température souhaitée. Les expériences de perte de masse ont été réalisées sur des coupons d'acier d'une surface de 1.95cm² pour API N80 et de 1.85 cm². Des expériences sur des plaques d'acier immergées dans différents milieux, sans et avec l'ajout de différentes concentrations d'inhibiteur, sous 1 heure d'immersions et avec des différentes températures ont été réalisées.

- La vitesse de corrosion (V_c) est déterminée par l'équation suivante [7] :

$$V_c = \Delta m / (S \cdot t)$$

Δm : la perte de masse en mg déterminée par la relation suivante :

$$\Delta m = m_0 - m_1$$

m_0 : la masse de l'acier avant l'essai en g ; m_1 : la masse de l'acier après l'essai en g.

t : le temps d'immersion en h.

S : la surface totale de l'acier en cm².

- L'efficacité inhibitrice (EI%) du composé utilisé est calculée en utilisant la relation suivante :

$$EI\% = [(V_0 - V_c) / V_0] \cdot 100$$

V_0 : la vitesse de corrosion en absence de l'inhibiteur.

V_c : la vitesse de corrosion en présence de l'inhibiteur [70] .

- Taux de corrosion :

Pour l'acier, le taux de corrosion est variable en fonction de l'environnement dans lequel il se trouve. Le taux de corrosion θ se calcule selon cette équation :

$$\theta = EI / 100$$

VII. Présentation de la direction régionale de Haoud Berkaoui :

➤ Situation géographique :

La Direction Régionale Haoud Berkaoui (W. Ouargla), située à **700 km** au sud-est d'Alger, et à **100 km** à l'ouest de Hassi-Messaoud, avec une superficie de **6300 km²**, est constituée de **04** champs principaux, Berkaoui, Benkahla, Guellala, Benkahla-Est, et de **22** champs périphériques.

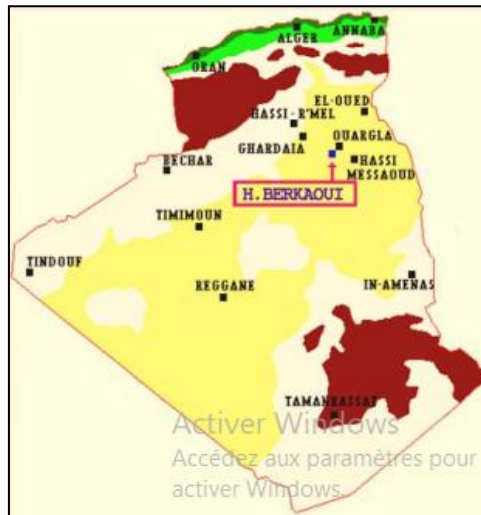
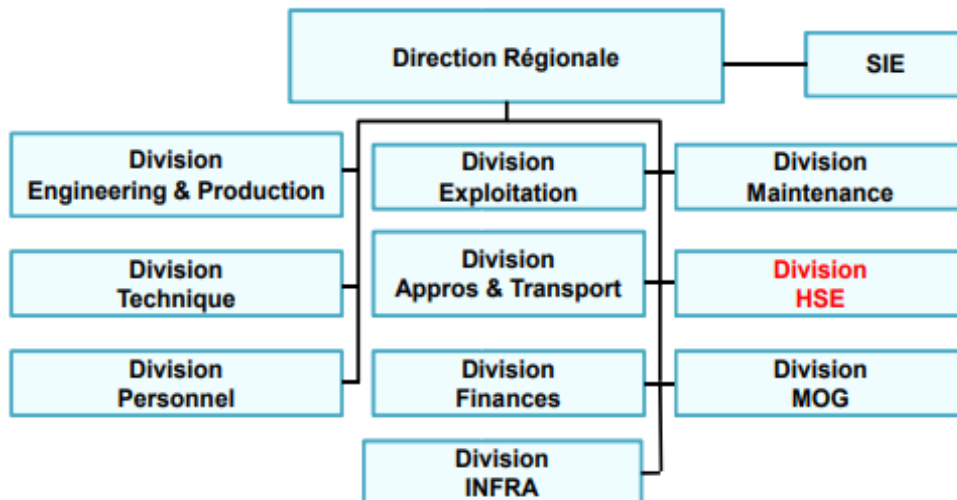


Figure II- 4: Situation géographique de HBK.

➤ Organisation de la direction régionale HBK :



➤ Activités principales de la Direction Régionale HBK :

- La 1^{ère} usine de traitement d'huile HBK possède aujourd'hui 05 unités de traitement du pétrole et 01 de traitement du gaz.
- Chaque unité de production prélève le pétrole de différents puits, le stabilise et le stocke dans des camions-citernes (sur lignes TRC) avant exploration.
- La récupération du gaz de la stabilisation sera comprimée et envoyé à l'usine de traitement du gaz de Guellala qui produit le GPL, le gaz commercial et le gazoduc.
- Injection d'eau avec une grande pression la pression dans le gisement.
- Aujourd'hui la production en huiles est de l'ordre de 160 tonnes/ j, le GPL est aux environs de 5500 tonnes/j.

VIII. présentation de la direction régionale Rhourde Nouss:

➤ Situation géographique :

Rhourde Nouss est un gisement de gaz en Wilaya d' Illizi, Algérie. qui est situé à 398 mètres d'altitude. Elle est aussi situé est à 230 Km au sud-est du Hassi Messaoud ; agit comme une zone positive s'étendant le long du méridien dans une direction délimitée par des caractéristiques structurales majeures :

- Au quai d'Amguid-El Biod, au niveau de la faille de la Ramade, à l'ouest. Ce Mole représente une vaste unité structurale sous-marine qui est à environ de 600km de depuis Amguid au sud jusqu'à RHOURE EL BAGUEL au nord.
- Au nord-est, au niveau du Bassin de Ghadames, sur lequel descendent les axes SO-NE des ouvrages RHOURE HAMRA et RHOURE CHOUFF.
- Sud-est, à l'extrémité ouest de la jetée d'Ahara.

➤ Les coordonnées géographiques :

28°30'0" N

6°45'0" E.

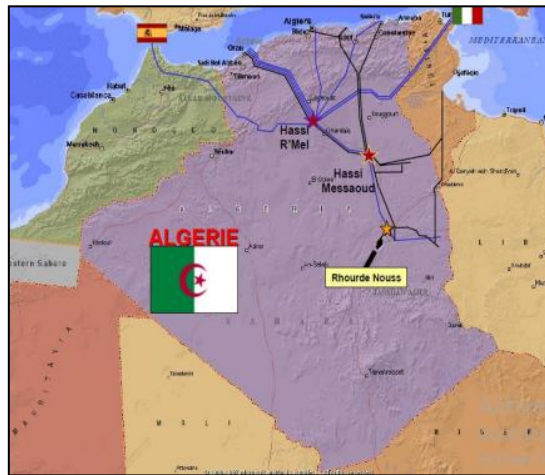


Figure II-5: situation géographique de la région de RHOURE NOUSS.

IX. Optimisation des paramètres affectant du l'acier API N80, X52 par le plan d'expérience :

Le plan d'expérience est appliqué à la modélisation statistique et à l'analyse systématique d'un problème dans lequel les réponses souhaitées ou les critères de sortie sont optimisés par des variables ou des facteurs d'entrée [71]. L'un des nombreux plans d'expérience pour la modélisation empirique est la méthodologie de la surface de réponse (MSR), qui peut être considérée comme une technique séquentielle décisive pour développer des processus de pointe, améliorer la conception et la formulation de nouveaux produits et améliorer leurs performances [72]. Le plus grand avantage par rapport à l'approche traditionnelle du domaine temporel d'une variable dans chaque essai est la réduction du nombre d'études expérimentales requises pour une étude plus rapide et plus systématique des variables du processus pour les paramètres de réponse sélectionnés, y compris les variables simultanées et l'interaction des variables [73]. L'un des avantages majeurs de la méthode MSR est qu'elle permet d'optimiser de multiples paramètres expérimentaux ayant un impact sur la réponse du processus en réalisant un petit nombre d'études expérimentales [74]. Le plan de Box-Behnken est le

plan de combinaison le plus couramment utilisé du modèle MSR [75], qui est adopté comme modèle de conception expérimentale pour étudier l'effet de l'interaction de diverses combinaisons de paramètres. Le plan expérimental de Box-Behnken est une méthode idéale pour effectuer une série d'évaluations par le biais de points de conception rationalisés, ainsi qu'une prédiction fiable de la courbure [76].

Dans cette étude, la méthode MSR basée sur le plan expérimental de Box-Behnken a été appliquée pour optimiser les paramètres de corrosion d'acier au carbone N80. Cette étude visait à étudier l'utilisation des inhibiteurs à base de polyoxométalates et les argiles comme bio-inhibiteurs à faible coût et à déterminer les paramètres optimaux pour l'inhibition de corrosion de l'acier N80. Elle visait également à développer une approche permettant de mieux comprendre les effets des conditions telles que le temps d'adsorption, la concentration initiale de bleu de méthylène et la température d'adsorption sur l'efficacité inhibitrice et de déterminer l'efficacité maximale dans des conditions optimales.

Dans notre plan expérimental, la relation entre le temps d'immersion (A : X_1), la concentration d'inhibiteur (B : X_2), la température (C : X_3) et l'inhibiteur utilisé (D : X_4) et la réponse est l'efficacité inhibitrice (Y) ont été modélisées en utilisant l'approche Box-Behnken et MSR. Les valeurs des variables indépendantes pour les points de conception sont présentées dans le tableau II-4.

La relation entre la variable réponse et les variables indépendantes est représentée par l'équation polynomiale du second ordre ci-dessous. Le niveau de signification statistique du modèle a été mesuré par la valeur F ($p < 0,05$) à un intervalle de confiance de 95 %. Les paramètres de précision, de coefficient de régression (R^2), de coefficient de régression ajusté (R^2 ajusté) et de coefficient de régression prédit (R^2 prédit) ont été utilisés dans l'évaluation du modèle.

Tableau II-4: Variables indépendantes et niveaux du plan d'expérience de Box-Behnken.

Variables indépendantes	Variable codée	Symbole	Niveaux des variables		
			-1	0	+1
temps d'immersion (h)	X_1	A	1	2	3
concentration d'inhibiteur (ppm)	X_2	B	10	30	50
Température (°C)	X_3	C	25	37.5	50
inhibiteur utilisé	X_4	D	20%PVMo-inter	/	20%PRuW-inter

Dans le cadre du procédé d'optimisation, la réponse peut être corrélée à des variables sélectionnées par des modèles linéaires ou quadratiques. Un modèle quadratique est donné par l'équation suivante.

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_4X_4 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{14}X_1X_4 + b_{23}X_2X_3 + b_{24}X_2X_4 + b_{34}X_3X_4 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 + b_{33}X_3^2 + b_{44}X_4^2$$

Où Y est la réponse, b_0 est la constante, b_i est le coefficient linéaire, b_{ii} est le coefficient quadratique, b_{ij} est le coefficient d'interaction, X_i est le niveau de la variable codée quadratique, b_{ij} est le coefficient d'interaction, X_i est le niveau de la variable codée et i ou j est le nombre de variables indépendantes.

Résultats et Discussions

I. Introduction :

Ce chapitre est dédié à vérifier l'efficacité des inhibiteurs de corrosion qui sont déjà préparé par S.BOUDJEMA dans les milieux suivants : acide chlorhydrique 1M, l'eau albien et condensat sur les deux types d'acier et en calculons les différents paramètres thermodynamiques de processus puis on caractérise leur surface par MEB. On présentera l'influence des différents paramètres sur le comportement de ces aciers en utilisant les plans d'expériences.

II. Evaluation des inhibiteurs de corrosion dans différents milieu :

II. 1 Etude de l'inhibition de corrosion des POMs sur l'acier API N80 dans un milieu corrosif de l'acide chlorhydrique 1M à T= 25°C par la méthode gravimétrique :

L'efficacité d'inhibition de la corrosion de la solution d'inhibiteur inorganique a été calculée en utilisant la mesure de la perte de poids après 1 h d'immersion sur l'acier API N80. Les tests ont été effectués en plage de concentration différente de 10 ppm, 20 ppm, 30 ppm, 40 ppm. Le Tableau III- 1 montre la variation des efficacités d'inhibition pour différentes concentrations d'inhibiteur (PRuW-inter, PRuW-inter, PVMo-inter) dans l'acide chlorhydrique 1 M à T= 25 °C. On n'observe que l'efficacité de l'inhibition (EI %) augmente avec l'augmentation des concentrations pour atteindre 85.78 % pour PRuW-inter et 71.44 % pour PVW-inter et 92.85 % pour PVMo-inter à 40 ppm ,et cette augmentation dû à la formation d'une couche protectrice entre le métal et le milieu acide.

Tableau III- 1: L'efficacité des différents inhibiteurs et la vitesse de corrosion avec l'acier APIN80 pendant 1 heure d'immersion dans 1 M d'HCl.

Inhibiteurs	PRuW-inter		PVW-inter		PVMo-inter	
C (ppm)	Vc (g/cm ² .h)	EI (%)	Vc (g/cm ² .h)	EI (%)	Vc (g/cm ² .h)	EI (%)
10	2.84*10 ⁻⁴	64.27	3.97*10 ⁻⁴	50.06	3.4*10 ⁻⁴	57.23
20	2.27*10 ⁻⁴	71.44	3.4*10 ⁻⁴	57.23	1.7*10 ⁻⁴	78.61
30	1.7*10 ⁻⁴	78.61	2.84*10 ⁻⁴	64.27	1.13*10 ⁻⁴	85.78
40	1.13*10 ⁻⁴	85.78	2.27*10 ⁻⁴	71.44	5.68*10 ⁻⁵	92.85
sans	7.95*10 ⁻⁴		7.95*10 ⁻⁴		7.95*10 ⁻⁴	

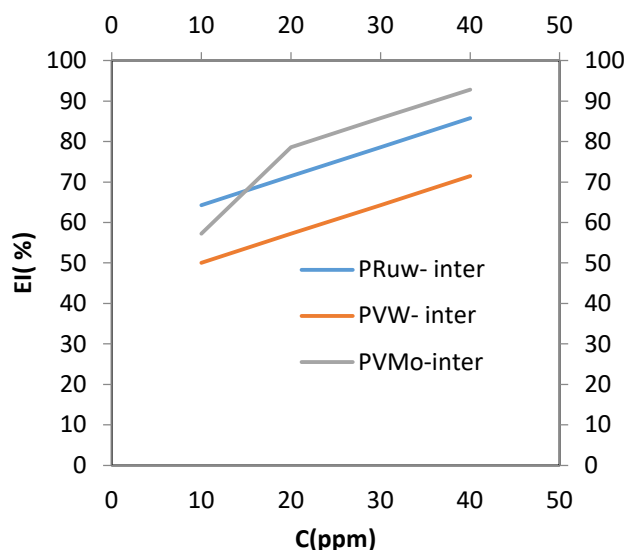


Figure III -1: Variation de l'efficacité de la différente inhibitrice e fonction de la concentration sur l'API N80 dans 1 M d'HCl pendant 1 h d'immersion.

II. 2 Etude de l'inhibition de corrosion des POMs intercalé sur l'acier API N80 dans l'eau albien par la méthode gravimétrique :

a) Effet de la concentration :

Le Tableau III- 2 montre la variation des efficacités d'inhibition et taux de corrosion pour différentes concentrations d'inhibiteur (PRuW-inter) dans l'eau albien à $T = 25^\circ\text{C}$. On remarque que l'efficacité de l'inhibition (EI %), le taux de corrosion et la vitesse de corrosion augmentent avec l'augmentation des concentrations pour atteindre des valeurs maximales à 40 ppm.

Tableau III-2 : la vitesse de corrosion et l'efficacité d'inhibiteur PRuW-inter avec l'acier API N80 pendant 1 heure d'immersion à température ambiante.

C (ppm)	M ₁ (g)	M ₂ (g)	M ₁ -M ₂ (g)	V _c (g/cm ² *h) 10 ⁻⁴	EI (%)	Θ
Sans	4,8965	4.895	1.5*10 ⁻³	7.6	/	
10	4,9013	4.9007	6*10 ⁻⁴	3	60.52	0.6
20	5,3761	5.3757	4*10 ⁻⁴	2	73.68	0.73
30	4,9053	4.905	3*10 ⁻⁴	1.53	79.68	0.79
40	5,3855	5.3853	2*10 ⁻⁴	1.02	86.57	0.86

b) Effet de la température :

L'effet de la température est un paramètre important sur la réaction milieu-métal inhibée. Très complexe, de plus, de nombreux changements se produisent sur la surface du métal tels que la gravure rapide, l'adsorption/désorption de l'inhibiteur et l'inhibiteur lui-même peuvent subir une décomposition et/ou Réarrangement [77]. Le tableau III-3 montre l'évolution l'efficacité inhibitrice de corrosion avec de concentration d'inhibiteur de 40 ppm à différentes températures (298 à 333 K). Il indique qu'à cette concentration d'inhibiteur, la vitesse de corrosion du API N80 augmente avec la température ; ainsi que l'efficacité d'inhibition diminue avec l'augmentation de la température indiquant que la dissolution à haute température de l'acier au carbone prédomine sur l'adsorption des molécules d'inhibiteur à la surface métallique.

Tableau III-3 : la vitesse de corrosion et l'efficacité d'inhibiteur PRuW-inter avec l'acier API N80 pendant 1 heure d'immersion à différentes températures.

<i>Inhibiteur</i>	<i>PRuW-inter</i>	
<i>T (°C)</i>	<i>V_c (g/cm².h)</i>	<i>EI (%)</i>
25	1,02*10 ⁻⁴	86.56
40	2,04*10 ⁻⁴	20.31
60	4,61*10 ⁻⁴	9.96

II. .3. Optimisation des paramètres affectant la corrosion du l'acier API N 80 par plan d'expérience :

Un plan de Box-Behnken a été utilisé pour estimer les coefficients du modèle. Les valeurs expérimentales obtenues pour l'efficacité inhibitrice sont présentées dans le tableau III-4. Tous les calculs et graphiques ont été effectués à l'aide du logiciel de conception expérimentale Design Expert 13.0.

Tableau III-4 : Plan d'expérience et résultats du plan d'expérience Box-Behnken.

Run	Temps (h)	Concentration (ppm)	Température (°C)	Inhibiteur	Milieu Acide (Acier API N80)	Condensat (Acier X 52)
	A	B	C	D	Efficacité (%)	Efficacité (%)
1	2	30	37.5	PVMo-inter	32.68	66.66
2	3	30	50	PVMo-inter	25	38.27
3	1	30	50	PRuW-inter	55.53	50
4	2	10	25	PVMo-inter	22.22	20.4
5	2	30	37.5	PVMo-inter	32.68	83.33
6	2	50	50	PVMo-inter	12.50	58.33
7	2	30	37.5	PVMo-inter	32.68	66.66
8	3	30	25	PVMo-inter	42.79	78.1
9	2	30	37.5	PVMo-inter	32.68	83.33
10	3	50	37.5	PVMo-inter	11.11	28.57
11	1	30	25	PRuW-inter	33.33	96.27
12	1	10	37.5	PRuW-inter	12.50	66.66
13	2	10	50	PVMo-inter	16.40	70.97
14	3	30	50	PRuW-inter	32.70	95.5
15	2	50	50	PRuW-inter	29.75	44.44
16	2	30	37.5	PRuW-inter	42.92	83.33
17	2	30	37.5	PRuW-inter	42.92	83.33
18	3	50	37.5	PRuW-inter	28.69	77.77
19	3	30	25	PRuW-inter	16.61	13.6
20	2	50	25	PVMo-inter	28.49	99.31
21	2	30	37.5	PRuW-inter	42.92	83.33
22	2	30	37.5	PRuW-inter	42.92	66.66
23	2	30	37.5	PVMo-inter	32.68	50

24	1	50	37.5	PRuW-inter	33.33	25
25	2	50	25	PRuW-inter	66.77	99.26
26	2	10	50	PRuW-inter	8.33	53.51
27	3	10	37.5	PRuW-inter	16.89	88.88
28	3	10	37.5	PVMo-inter	42.17	14.28
29	1	30	50	PVMo-inter	66.81	40
30	2	30	37.5	PRuW-inter	42.92	83.33
31	2	10	25	PRuW-inter	50.16	98.53
32	1	10	37.5	PVMo-inter	65.40	75
33	1	30	25	PVMo-inter	33.33	55,24
34	1	50	37.5	PVMo-inter	33.33	60

Modèle estimé :

La méthode MSR a été utilisée pour évaluer les effets des variables sur l'efficacité, puis pour construire un modèle permettant de trouver les meilleures conditions qui maximise l'efficacité de la corrosion et d'étudier les relations combinées entre les conditions et la réponse. Les modèles de second ordre en termes de variables codées sont donnés par les équations suivantes (1) et (2) :

$$Y (\text{Acide}) = 37.8 - 8.97 A + 5.05 B - 12.58 C + 5.12 D - 1.0025 AB - 7.141 AC + 2.36 AD - 0.67 BC + 8.21 BD - 2.16813 CD + 0.80 A^2 - 8.16938 B^2 - 0.30 C^2 - 12.93 D^2 \text{ (eq.1)}$$

$$Y (\text{condensat}) = 74.99 - 2.00 A + 7.24 B - 11.28 C + 5 D + 7.48 AB + 12.95AC + 6.80 AD - 12.67 BC + -7.92 BD - 1.17 CD + -15.098 A^2 + -5.38 B^2 + -1.53 C^2 + 2.34 D^2 \text{ (eq.2)}$$

a. Milieu Acide (Acier API N80) :

Les résultats de l'analyse de la variance (ANOVA) pour l'efficacité sont présentés dans le tableau III-5.

Pour le milieu acide et comme on peut le voir, la valeur F du modèle de 3.37 avec une valeur P de faible probabilité inférieure à 0.0074 indique que le modèle est très significatif. Le manque d'adéquation (Lack of fit) pour une valeur F de 0.2460 signifie que ce terme n'est pas significativement lié à l'erreur pure, la valeur non significative du manque d'adéquation (<0.05) montre que le modèle quadratique est valide pour cette étude.

Les valeurs P inférieures à 0.05 indiquent que les termes du modèle sont significatifs. Dans ce cas, A, C, AC, BD, B², C², D² sont des termes significatifs du modèle. Les valeurs supérieures à 0.1 indiquent que les termes du modèle ne sont pas significatifs.

L'effet relatif de chaque variable sur la réponse a été directement mesuré par le coefficient de régression dans (eq.2). Un signe positif pour le coefficient de régression dans le modèle ajusté indique la capacité du facteur à augmenter les réponses, tandis qu'un signe négatif diminue l'intention.

La précision adéquate (**Adeq Precision**) mesure le rapport signal/bruit. Un rapport supérieur à 4 est souhaitable. Un rapport de 10.208 indique un signal adéquat. Ce modèle peut être utilisé pour évaluer l'espace du plan.

Tableau III-5 : Analyse ANOVA pour le modèle quadratique (Réponse 1: efficacité (Milieu acide)).

Source	Sum of Squares	DI	Mean Square	Valeur de F	p-value	
Model	6925.21	22	314.78	4.37	0.0074	Signifiant
A-Temps	641.72	1	641.72	8.90	0.0124	
B-Concentration	204.02	1	204.02	2.83	0.1206	
C-Température	1266.55	1	1266.55	17.57	0.0015	
D-Inhibiteur	262.14	1	262.14	3.64	0.0830	
AB	8.04	1	8.04	0.1115	0.7447	
AC	407.98	1	407.98	5.66	0.0366	
AD	89.07	1	89.07	1.24	0.2900	
BC	3.59	1	3.59	0.0498	0.8275	
BD	1079.45	1	1079.45	14.97	0.0026	
CD	75.21	1	75.21	1.04	0.3290	
A ²	5.35	1	5.35	0.0742	0.7904	
B ²	562.01	1	562.01	7.80	0.0175	
C ²	0.7738	1	0.7738	0.0107	0.9193	
D ²	1409.10	1	1409.10	19.55	0.0010	
Residual	792.93	11	72.08			
Lack of Fit	792.93	3	264.31	1.67	0.2460	non signifiant
Pure Error	0.0000	8	0.0000			
Cor Total	7718.13	33				
Fit Statistics (Acide)	Std. Dev.	8,49		R²	0.8973	
	Mean	34,19		R² Ajusté	0.6918	
	C.V. %	24,83		R² Prédit	0.5751	
				Adeq Precision	10.2077	

Dans l'équation, Y représente l'efficacité inhibitrice de la corrosion dans le milieu acide avec l'acier API N80, et A, B, C et D étaient des variables indépendantes, comme mentionné précédemment. Pour démontrer la validité de ce modèle, Y (expérimentale) et Y (prédite) ont été comparées aux efficacités déterminées par l'expérience et le modèle.

Comme le montre la Figure III-2, les résultats estimés à l'aide du modèle de régression quadratique et les résultats expérimentaux réels se sont avérés similaires. Les résultats expérimentaux réels se sont avérés assez proches les uns des autres. En outre, l'ampleur des coefficients des variables indépendantes (A, B, C et D) dans les équations du modèle a confirmé les résultats de l'ANOVA en ce qui concerne l'évaluation des paramètres la plus efficace.

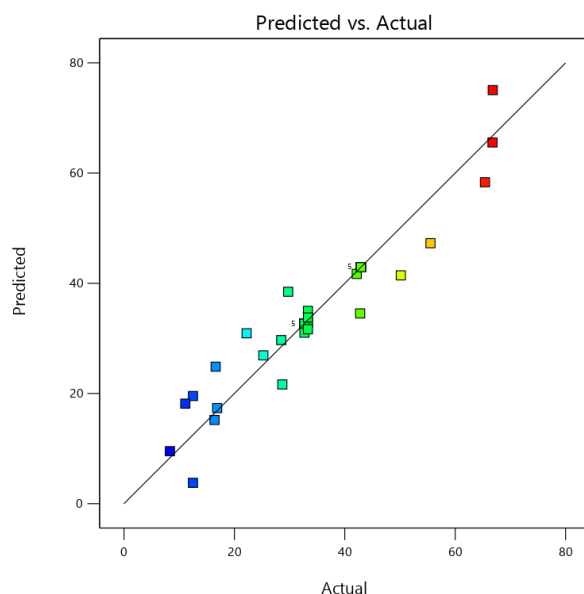
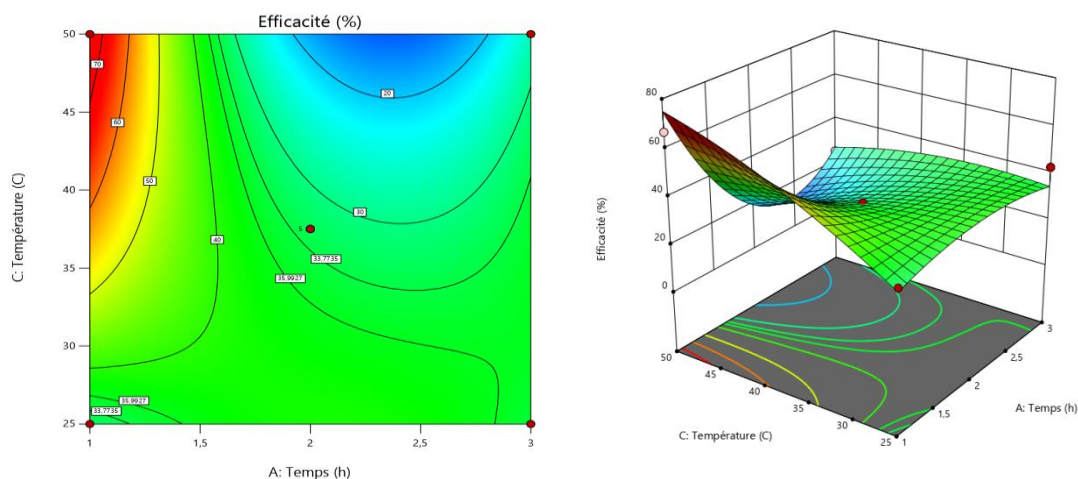


Figure III-2 : comparaison des efficacités expérimentales et modélisés (prévus).

❖ Analyse de la surface de réponse :

Les relations entre les variables expérimentales et les réponses sont illustrées par des représentations tridimensionnelles des surfaces de réponse et bidimensionnelles sous forme des contours. Ces diagrammes sont présentés dans les Figure III-2 et III-3, respectivement. L'objectif principal de la surface de réponse est de rechercher efficacement les valeurs optimales des variables de manière à maximiser la réponse. L'analyse des tracés permet de calculer la meilleure plage de réponse. La figure III -1 montre clairement que toutes les variables ont un effet quadratique sur l'efficacité. L'efficacité augmente de manière évidente avec la diminution du pH de l'acide chlorhydrique, l'allongement du temps et l'augmentation de la puissance d'extraction. Une explication de cette tendance est que l'acide et la puissance appropriés hydrolysent la pectine insoluble en pectine soluble. En outre, la prolongation du temps d'extraction augmente l'hydrolyse de la pectine insoluble. L'explication possible de la diminution du rendement lorsque le SLR augmente jusqu'à une quantité appropriée est que l'augmentation de la solution améliore la capacité de dissolution, mais qu'une trop grande quantité de solution entraîne un fardeau supplémentaire pour le traitement ultérieur.



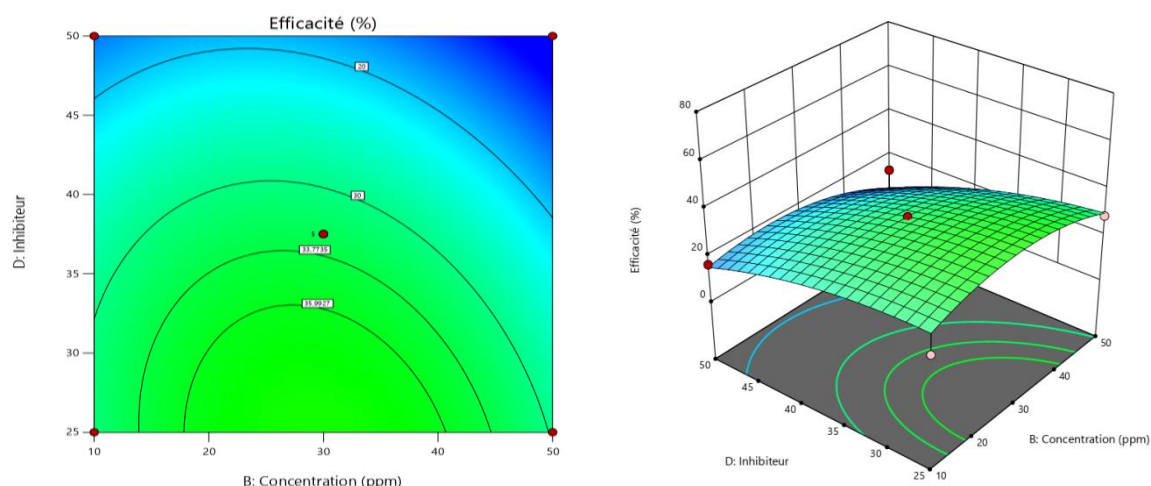


Figure III-3 : Représentations graphiques de la surface et des courbes de niveau (Contour) pour l'efficacité dans le milieu acide : (a) effet du temps et de la température sur l'efficacité (Interaction AC), (b) effet de la concentration et de l'inhibiteur sur l'efficacité (Interaction BD).

❖ Optimisation des paramètres la corrosion des aciers dans les deux milieux :

L'objectif principal de cette étude était de trouver une combinaison de niveaux de variables expérimentales qui fournissent la valeur maximale de la variable de réponse l'efficacité inhibitrice de corrosion. Temps (A : X_1), la concentration d'inhibiteur (B : X_2), la température (C : X_3) et l'inhibiteur utilisé (D : X_4) ont été optimisés afin de déterminer l'efficacité maximale dans l'étude de la corrosion des aciers dans la gamme étudiée. Dans ce contexte, dans l'étude d'adsorption utilisant les valeurs numériques optimales des paramètres expérimentaux ont été déterminées en appliquant la méthode expérimentale de Box-Behnken comme un outil efficace pour trouver l'efficacité maximale de la corrosion (Temps (1.12 h), la concentration d'inhibiteur (25.46 ppm), la température (48.99 °C) et l'inhibiteur utilisé (PVMo-inter)).

Dans les conditions optimales déterminées, l'efficacité maximale du bleu de méthylène était de 77.79 %. La désirabilité[78] de ces paramètres, qui représente complètement les valeurs de réponse souhaitées ou idéales, s'est avérée être de 0.999 pour l'efficacité inhibitrice de la corrosion d'acier API N80.

b. Condensat :

Les résultats de l'analyse de la variance (ANOVA) pour l'efficacité sont présentés dans le tableau III-6.

Tableau III-6: Analyse ANOVA pour le modèle quadratique (Réponse 2: efficacité (condensat)).

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	14374.71	22	653.40	1.07	0.4721	Non signifiant
A- temps	32.16	1	32.16	0.0527	0.8226	
B-Concentration	419.49	1	419.49	0.6875	0.4246	

C-Température	1018.13	1	1018.13	1.67	0.2229	
D-inhibiteur	250.00	1	250.00	0.4097	0.5352	
AB	447.60	1	447.60	0,7336	0.4100	
AC	1341.10	1	1341.10	2.20	0.1663	
AD	740.38	1	740.38	1.21	0.2942	
BC	1283.98	1	1283.98	2.10	0.1748	
BD	1002.83	1	1002.83	1.64	0.2262	
CD	21.93	1	21.93	0.0359	0.8531	
A ²	1919.73	1	1919.73	3.15	0.1037	
B ²	243.50	1	243.50	0.3991	0.5405	
C ²	19.58	1	19.58	0.0321	0.8611	
D ²	46.23	1	46.23	0.0758	0.7882	
Residual	6711.48	11	610.13			
Lack of Fit	5711.48	3	1903.83	15.23	0.0011	Significant
Pure Error	1000.00	8	125.00			
Cor Total	21086.20	33				
Fit Statistics (condensat)	Std. Dev.	3.66		R²	0.7884	
	Mean	7.92		Adjusted R²	0.5013	
	C.V. %	46.22		Predicted R²	-1.0276	
				Adeq Precision	6.0395	

Un R² prédit négatif implique que la moyenne générale peut être un meilleur prédicateur de votre réponse que le modèle actuel.

La valeur F du modèle de 1.07 implique que le modèle n'est pas significatif par rapport au bruit. Il y a 47.21 % de chances qu'une valeur F aussi élevée soit due au bruit.

Les valeurs P inférieures à 0,05 indiquent que les termes du modèle sont significatifs. Dans ce cas, il n'y a pas de termes significatifs dans le modèle. Les valeurs supérieures à 0.1 indiquent que les termes du modèle ne sont pas significatifs. S'il existe de nombreux termes de modèle non significatifs (sans compter ceux qui sont nécessaires pour soutenir la hiérarchie), la réduction du modèle peut améliorer votre modèle.

La valeur F du manque d'adéquation de 15.23 implique que le manque d'adéquation est significatif. Il n'y a que 0.11 % de chances qu'une valeur F de manque d'ajustement aussi importante soit due au bruit. Un manque d'adéquation significatif est mauvais - nous voulons que le modèle s'ajuste.

III. Morphologie de la surface d'acier API N80 :

Les morphologies de surface de l'acier API N80 dans l'eau albien en absence et en présence de l'inhibiteur PVMo-inter sont présentées dans la figure **III-4**.

Une image MEB de la surface récemment polie de l'acier est présentée à la figure **III-4** (a). L'image montre clairement la présence de rayures parallèles sur la surface de l'acier dues au processus de polissage ; cependant, aucun défaut notable n'est visible sur la surface du métal. La figure **III-4** montre également les analyses morphologiques de la surface de l'acier en l'absence (b) et en présence (c) de 40 ppm de PVMo-inter après 2 h d'immersion à 25 °C. La microstructure de l'échantillon est

partiellement révélée après le processus de corrosion en l'absence d'inhibiteur. L'image montre que la surface du métal est sévèrement corrodée en raison de la dissolution sélective de la phase ferritique causée par la présence d'acide carbonique dans la solution. Après la dissolution préférentielle de la phase ferritique, la présence de zones lamellaires, correspondant à la cémentite non dissoute contenue dans la structure perlitique, est visible sur l'image. En revanche, la surface de l'échantillon d'acier au carbone s'est considérablement améliorée après l'ajout de l'inhibiteur, montrant une surface beaucoup plus lisse (fig III-4(c)). Ceci, comme décrit précédemment, est dû à la formation d'une couche protectrice adsorbante d'inhibiteur sur la surface du métal qui protège l'échantillon de métal de la solution agressive.

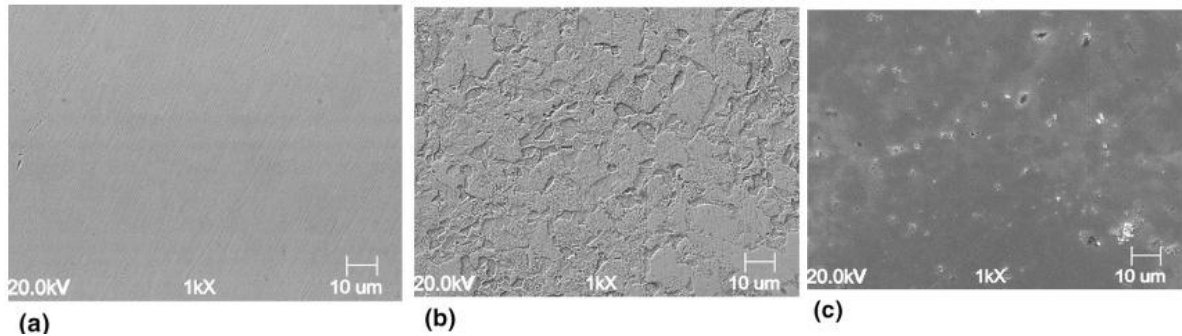


Figure III-4 : Analyse MEB de la surface de l'acier au carbone après 2 heures d'immersion :
(a) surface polie ; (b) en absence d'inhibiteur ; (c) en présence de 40 ppm PVMo-inter.

IV. Paramètres d'activation thermodynamiques du processus de corrosion :

On sait que la vitesse de corrosion de l'acier augmente avec l'augmentation de la température. D'autre part, l'efficacité de l'inhibiteur de PRuW-inter augmente également avec l'augmentation de la température, conduisant parfois à masquer l'effet de la température du facteur b sur le taux d'érosion, qui reste constant même avec l'augmentation de la température. En l'absence d'inhibiteur, son effet est très prononcé.

La détermination des énergies d'entropie et d'enthalpie d'activation de processus de corrosion a été effectuée par la relation suivante on trace la courbe [79]:

$$\ln(v_c/T) = f(1/T)$$

$$\ln(v_c/T) = \ln(R/N \times h) + (\Delta S/R) - (\Delta H/R \times T)$$

Avec:

V_c : vitesse de corrosion en g / cm².s.

T: température en K.

R: constante du gaz parfait.

N: nombre d'Avogadro.

h: constante de Planck $h=6.63 \times 10^{-34}$ J.s

La pente du courbe permet de calculer l'enthalpie d'activation processus de la corrosion correspond à chaque concentration en inhibiteur. L'ordonnée à l'origine permet de calculer l'entropie de corrosion. L'enthalpie libre est calculée par la relation de Gibbs Helmholtz [80]:

$$\Delta G_a = \Delta H_a - T \Delta S_a$$

La détermination d'énergie d'activation E_a se fait par la loi d'Arrhenius $\ln(v_c) = \ln(A) - E_a/RT$ en traçons la courbe $\ln(v_c) = f(1/T)$ [81] :

a) Milieu l'eau albien :

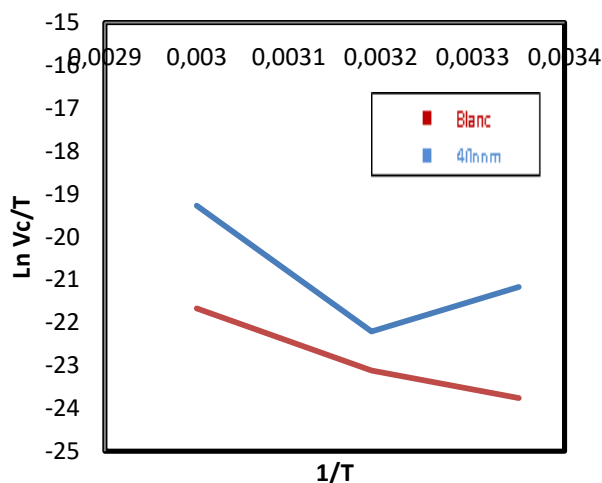


Figure III-5: Variation de $\ln(V_c/T)$ en fonction de $(1/T)$ en l'absence et en présence d'inhibiteur **PRuW-inter** dans l'eau albien avec l'acier **API N80** pendant 1 h d'immersion.

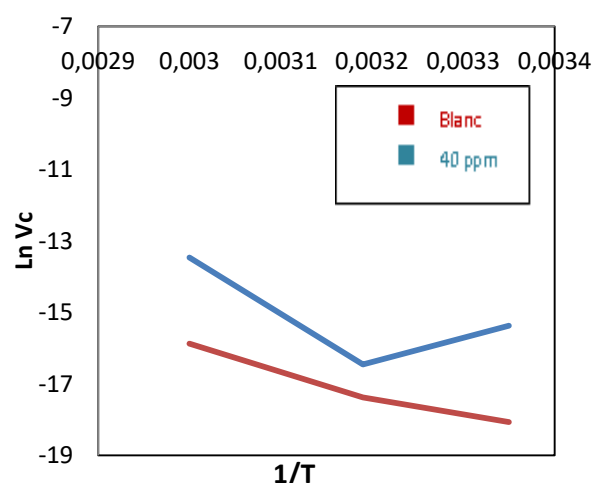


Figure III-6 : Variation de $\ln(V_t)$ en fonction de $(1/T)$ en l'absence et en présence d'inhibiteur **PRuW-inter** dans l'eau albien avec l'acier **API N80** pendant 1 h d'immersion.

Tableau III -7: Paramètres thermodynamiques de l'acier API N 80 dans l'eau albien en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur **PRuW-inter**.

C (ppm)	E_a (KJ/mol)	ΔH_a (KJ/mol)	ΔS_a (J/mol.k)	ΔG_a (KJ/mol)
0	52.68	50.07	-228.28	120.70
40	48.01	47.71	-219.42	113.39

Les résultats obtenus (**Tableau III-7**) montrent que l'énergie d'activation est inférieure en présence de l'inhibiteur **PRuW-inter** qu'en leur absence. D'après la proposition de Radovici « Les inhibiteurs pour lesquels $E_{a \text{ inhi}} < E_a$. Ces inhibiteurs présentent quant à eux une augmentation du pouvoir protecteur avec la température. Les molécules organiques de L'inhibiteur s'adsorbent à la surface métallique par liaisons fortes (Chimisorption) [82]. »

D'après le tableau **III-7**, on peut constater que :

- En présence d'inhibiteurs, ΔH_a montre des valeurs inférieures que celles obtenues à partir de la solution non inhibée.
- Les signes positifs des enthalpies ΔH_a reflètent la nature endothermique du processus de dissolution de l'acier **API N80** [17].

- Les valeurs négatives de l'entropie à la présence de l'inhibiteur peuvent être expliquées par le remplacement des molécules d'eau par celle de l'inhibiteur [83], provoquant une diminution du désordre.

b) Milieu acide :

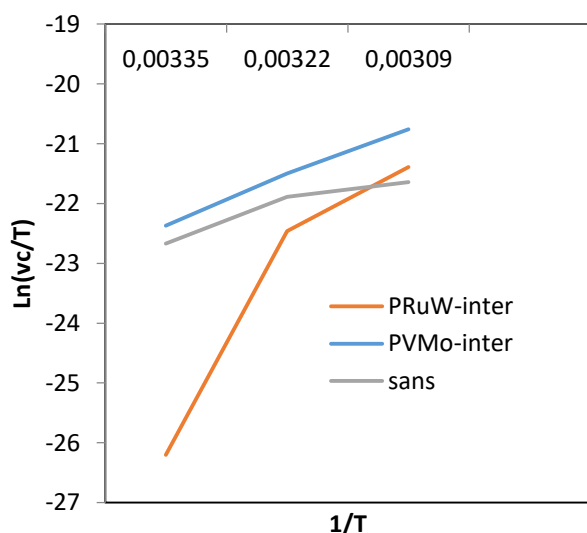


Figure III-7: Variation de $\ln(V_c/T)$ en fonction de $(1/T)$ en l'absence et en présence d'inhibiteur dans le milieu acide avec l'acier API N80.

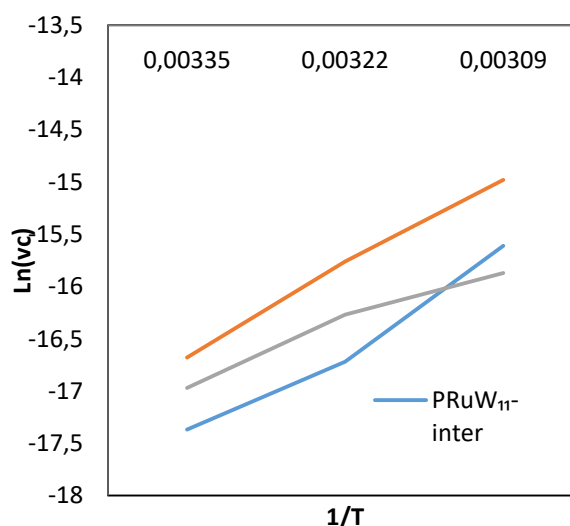


Figure III-8 : Variation de $\ln(V_t)$ en fonction de $(1/T)$ en l'absence et en présence d'inhibiteur dans le milieu acide avec l'acier API N80.

Tableau III -8: Paramètres thermodynamiques de l'acier API N 80 dans le milieu acide en absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur.

C (ppm)	E_a (KJ/mol)	ΔH_a (KJ/mol)	ΔS_a (J/mol.k)	ΔG_a (KJ/mol)
sans	35.157	32.92	-274.73	107.92
PRuW -inter	56.252	153.735	103.62	125.44
PVMo-inter	54.334	51.458	-210.69	108.78

La valeur inférieure de l'énergie d'activation apparente du processus de corrosion en présence de l'inhibiteur par rapport à celui en l'absence d'inhibiteur est attribué à sa chimisorption adsorption, sa physisorption est prononcée dans le cas contraire. Dans ce travail, E_a des solutions inhibées est supérieure à celle de la solution non inhibée indiquant un mode physisorption [18]. Lorsque les valeurs de $\Delta H_a > 0$ indiquent que la formation du complexe activé est un processus endothermique .

La valeur de $\Delta S < 0$ en l'absence d'inhibiteur implique que le complexe activé est le déterminant de la vitesse plutôt que l'étape de dissociation. En présence de l'inhibiteur, la valeur de l'entropie augmente, cela s'explique généralement par une augmentation du désordre à mesure que les réactifs sont convertis en complexes activés.

Le glissement vers la valeur positive des entropies impliquent que le complexe activé dans l'étape de détermination de la vitesse représente dissociation plutôt qu'association, c'est-à-dire ce dérèglement augmente en passant des réactifs au complexe activé. Le positif la valeur de l'énergie libre

d'activation, c'est-à-dire la réaction de corrosion non spontanée, augmente avec concentration croissante d'inhibiteur [84].

c) Milieu condensat :

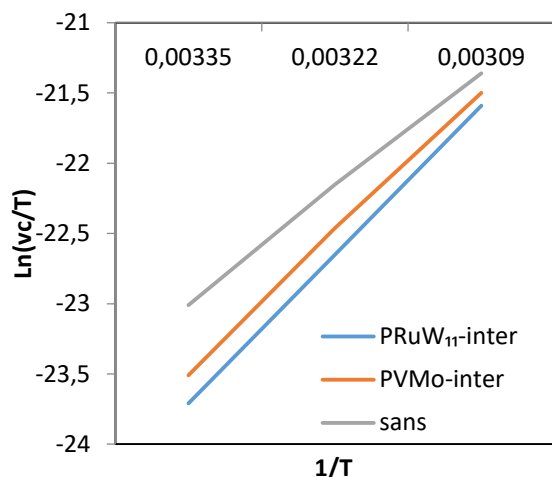


Figure III-9: Variation de $\ln(V_c/T)$ en fonction de $(1/T)$ en l'absence et en présence d'inhibiteur dans Le condensat avec l'acier X52.

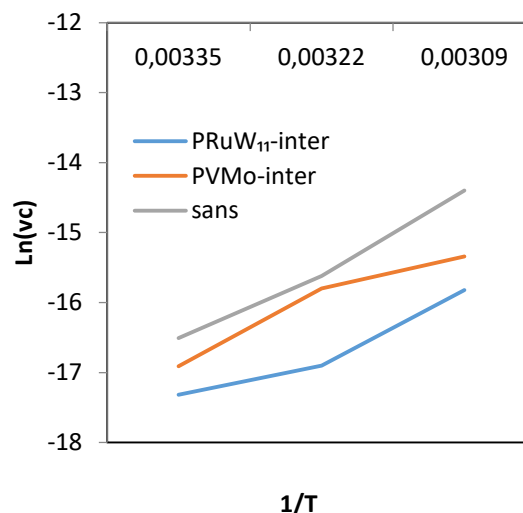


Figure III-10 : Variation de $\ln(V_t)$ en fonction de $(1/T)$ en l'absence et en présence d'inhibiteur dans le condensat avec l'acier X52.

Tableau III -9: Paramètres thermodynamiques de l'acier X52 dans le condensat en 'absence et en présence de différentes concentrations en inhibiteur.

	Ea (KJ/mol)	ΔH (J/mol)	ΔS (J/mol.K)	ΔG (KJ/mol)
Sans	67.4	-6.85	-395.33	117.8
PVMo-inter	50.2	-6.23	-390.59	116.38
PRuW ₁₁ -inter	47.94	45.705	-236.44	116.16

Les valeurs de l'énergie d'activation apparente E_a pour les solutions inhibées sont inférieures à celles de la solution non inhibée, indiquant un processus d'adsorption par chimisorption [8]. Le signe positif des enthalpies ΔH_a (PRuW-inter) reflète le caractère endothermique de l'acier processus de dissolution et cela signifie que la dissolution de l'acier est difficile [85], par contre les valeurs négative des ΔH_a reflète le caractère exothermique. Les valeurs négatives de ΔS_a dans les deux cas (inhibée et non inhibée) impliquent que le complexe d'activation dans l'étape de détermination de la vitesse représente une association plutôt qu'une étape de dissociation, c'est-à-dire qu'un trouble de la décroissance se produit en passant des réactifs au complexe activé [86]. Dans le contexte de la corrosion, l'énergie libre d'activation de Gibbs est l'énergie excédentaire nécessaire pour transformer les atomes métalliques à la surface du métal en solvates.

V. Isotherme d'adsorption et mécanisme d'inhibition :

La couche protectrice sur la surface métallique résultant de l'adsorption de l'inhibiteur sur la surface pendant la corrosion induite par l'acide HCl et l'eau albien régule l'effet corrosif sur la surface métallique par couche homogène ou hétérogène adsorption.

L'isotherme d'adsorption explique l'interaction entre l'inhibiteur et la surface de l'acier au carbone. L'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en présence de trois inhibiteurs a été étudiée jusqu'à l'adsorption sur la surface de l'acier au carbone, et c'était généralement confirmé par l'ajustement des données expérimentales à différentes isothermes d'adsorption.

Les tracés de C/θ en fonction de C qui est l'isotherme d'adsorption de Langmuir donne une ligne droite avec une intersection de $1/K_{ads}$, selon l'équation suivante :

$$C/\theta = C + 1/K_{ads}$$

Avec θ : le taux de couverture de surface, C/θ : la concentration adsorbé à la surface d'acier, K_{ads} : la constante de processus d'adsorption [87].

Les valeurs de la constante d'équilibre d'adsorption calculées par, a été utilisé pour le calcul des changements d'énergie libre standard d'adsorption (ΔG_{ads}) à travers selon l'équation :

$$K_{ads} = (1/55.5) \exp (-\Delta G_{ads}/RT)$$

Et :

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln (55.5 K_{ads})$$

Où R est la constante des gaz (8,314 J/mol.K) et T est la température absolue (K). La valeur constante de 55,5 est la concentration d'eau en solution en mol/L, K_{ads} est l'équilibre d'adsorption constante (L/mol)[19].

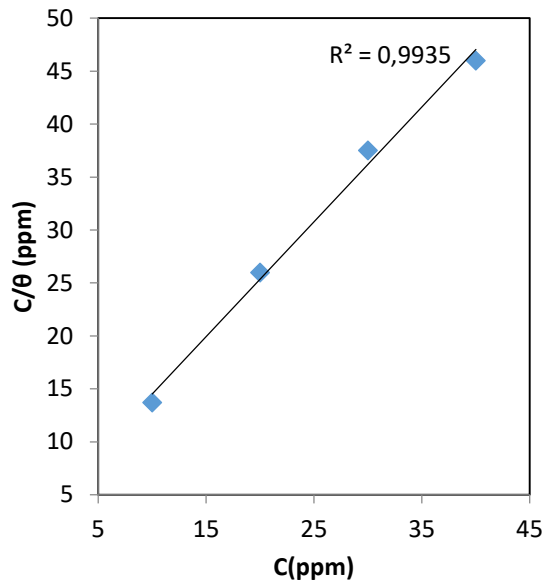


Figure III-11 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de PRuW-inter sur l'acier API N80 dans l'eau albien à 25 °C.

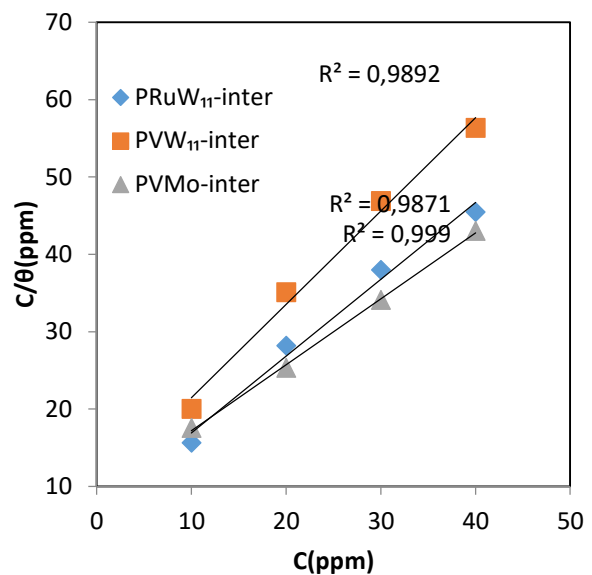


Figure III-12 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption des différents inhibiteurs sur l'acier API N80 dans le milieu acide à 25 °C.

La forte corrélation ($R^2 > 0.98$) a montré que l'adsorption des molécules inhibitrices dans 1 M l'acide chlorhydrique et de l'eau albien à la surface du métal obéissait à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

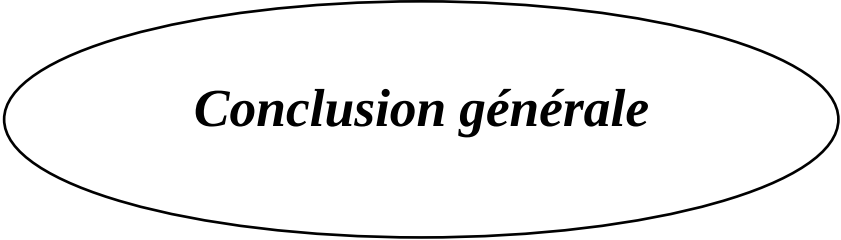
Tableau III -10: Paramètres thermodynamiques de l'acier X52.

Milieu	Inhibiteur	T(K)	$K_{ads} (l/mol) \times 10^3$	$\Delta G_{ads} (KJ/mol)$
Eau albien	<i>PRuW-inter</i>	298.15	749.64	-43.46
Acide	<i>PRuW-inter</i>		396.83	-36.18
	PVW-inter		290.13	-41.13
	PVMo-inter		216.13	-40.38

Les valeurs des paramètres thermodynamiques sont répertoriées dans le tableau III-10. Les valeurs négatives de l'énergie libre standard d'adsorption indiquent la spontanéité du processus d'adsorption et la stabilité des espèces adsorbées sur la surface de l'acier au carbone.

Habituellement, les valeurs d'énergie de -40 kJ/mol ou moins négatives sont associées à une électrostatique interaction entre molécules chargées et surface métallique chargée, physisorption ; ceux de -40 kJ / mol ou plus négatif impliquent un partage de charge ou un transfert des molécules inhibitrices vers la surface du métal pour former une liaison covalente coordonnée, chimisorption [88].

les valeurs élevées de K_{ads} suggèrent que l'interaction entre molécules adsorbées et la surface métallique est forte, ce qui indique que les molécules d'inhibiteur ne sont pas facilement amovibles de la surface par les molécules de milieu [89].



Conclusion générale

Conclusion Générale

L'objectif principal de ce travail est l'étude de l'action inhibitrice de trois inhibiteurs de corrosion à base de polyoxométalates de type Keggin et l'argile ont été évaluées sur deux types d'acier dans trois milieux corrosifs.

Cette étude a été réalisée dans différentes concentrations de l'inhibiteur (10 ppm, 20 ppm, 30 ppm, 40 ppm) à différentes températures (25 °C, 37.5 °C, 50 °C) afin d'examiner l'influence de ces deux paramètres sur la vitesse de corrosion et sur l'efficacité inhibitrice. Les différents résultats dans cette étude obtenus par la méthode gravimétrique qui a été réalisée au sein du laboratoire de catalyse et de synthèse en chimie organique (LCSCO) car elle est plus claire et nécessite pas beaucoup de matériel.

Sur le tableau ci-dessous nous exprimons les différentes études qui se font sur les deux types d'aciers par les différents inhibiteurs utilisés en chaque étude :

Type d'acier / milieu corrosif	API N80	X52
Milieu acide (1M HCl)	PVW-inter, PRuW-inter PVMo-inter	
eau albien	PRuW-inter	
Condensat		PVMo-inter, PRuW-inter

Sur la base des résultats expérimentaux obtenus dans la présente étude, les conclusions suivantes peuvent être tirées :

- L'acier API N80 donne un bon résultat contre la corrosion par rapport à l'acier X52.
- L'inhibiteur PVMo-inter est un bon inhibiteur de corrosion de l'acier par rapport au PRuW-inter, PVW-inter. Ces efficacités inhibitrices augmentent avec leurs concentrations et atteignent 99 % à 40 ppm.
- L'efficacité de protection de l'inhibiteur dépend de sa concentration, du temps d'immersion et de la température.
- L'efficacité de l'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur et diminue avec l'augmentation de la température. L'augmentation de l'efficacité inhibitrice peut être expliquée par l'adsorption des molécules de ces inhibiteurs sur la surface de l'acier en formant une couche protectrice, ce qui empêche la dissolution de cet acier, par contre sa diminution avec l'augmentation de la température, s'explique par la destruction de la couche protectrice, conduisant à augmenter la vitesse de dissolution de l'acier. Ce comportement illustre la physisorption des molécules inhibitrices.
- D'après les résultats obtenus on conclut que la meilleure protection de l'acier contre la corrosion est dans le milieu condensat puis dans l'eau albien et enfin dans le milieu acide ce qui donne des résultats moins efficaces par rapport aux deux autres milieux considérés.
- Les valeurs des paramètres thermodynamiques montrent que le processus d'adsorption est un processus d'adsorption physico-chimique.
- L'adsorption de l'inhibiteur sur la surface de l'acier au carbone à partir de HCl 1 M et l'eau albien obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir.
- Les valeurs négatives de ΔG_{ads} montrent la spontanéité de l'adsorption.

Références bibliographiques :

- [1] L.-d. Arriba-Rodriguez, J. Villanueva-Balsera, F. Ortega-Fernandez, F. Rodriguez-Perez, *Metals* 8 (2018) 334-355.
- [2] C. Reynaert, E. Sniezek, J. Szczerba, *Ceramics-Silikáty* 64 (2020) 278-288.
- [3] C. Hansson, *Metallurgical and Materials Transactions A* 42 (2011) 2952-2962.
- [4] Z. Chen, D. Koleva, K. van Breugel, *Corrosion Reviews* 35 (2017) 397-423.
- [5] H.M. Abd El-Lateef, V.M. Abbasov, L.I. Aliyeva, T.A. Ismayilov, *Chemistry Journal* 2 (2012) 52-63.
- [6] A. Kadhim, A. Al-Amiery, R. Alazawi, M. Al-Ghezi, R. Abass, *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition* 10 (2021) 54-67.
- [7] I. Obot, N. Obi-Egbedi, E. Ebenso, A. Afolabi, E. E Oguzie, *Research on chemical intermediates* 39 (2013) 1927-1948.
- [8] İ. Dehri, M. Özcan, *Materials Chemistry and Physics* 98 (2006) 316-323.
- [9] O.B. Isgor, A.G. Razaqpur, *Materials and Structures* 39 (2006) 291-302.
- [10] O.S.I. Fayomi, A.P.I. Popoola, *Corrosion propagation challenges of mild steel in industrial operations and response to problem definition*, *Journal of Physics: Conference Series*, IOP Publishing, 2019, p. 022006.
- [11] E. Verink, *Uhlig's corrosion handbook* 7 (2011) 111-124.
- [12] G. Gece, *Corrosion science* 50 (2008) 2981-2992.
- [13] O. Shkromada, V. Ivchenko, V. Chivanov, L. Tsyhanenko, H. Tsyhanenko, V. Moskalenko, I. Kyrchata, O. Shersheniuk, Y. Litsman, *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies* 2 (2021) 110-119.
- [14] S. Jafari, S.E. Harandi, R. Singh Raman, *Jom* 67 (2015) 1143-1153.
- [15] G.-L. Song, Z. Xu, *Corrosion science* 63 (2012) 100-112.
- [16] F. Pessu, R. Barker, A. Neville, *Corrosion* 71 (2015) 1452-1466.
- [17] M. Behpour, S. Ghoreishi, M. Khayat Kashani, N. Soltani, *Materials Chemistry and Physics* 131 (2012) 621-633.
- [18] G. Thenmozhi, P. Arockiasamy, R.J. Santhi, *International Journal of Electrochemistry* 2014 (2014) 95-102.
- [19] S. Umoren, U. Eduok, M. Solomon, A. Udoh, *Arabian journal of Chemistry* 9 (2016) S209-S224.
- [20] D. Benmessaoud Left, M. Zertoubi, A. Irhzo, M. Azzi, *J. Mater. Environ. Sci.* 4 (2013) 855-866.
- [21] C.G. Dariva, A.F. Galio, *Developments in corrosion protection* 16 (2014) 365-378.
- [22] H.N. Miras, J. Yan, D.-L. Long, L. Cronin, *Chemical Society Reviews* 41 (2012) 7403-7430.
- [23] D.L. Long, L. Cronin, *Chemistry—A European Journal* 12 (2006) 3698-3706.
- [24] D. Li, P. Ma, J. Niu, J. Wang, *Coordination Chemistry Reviews* 392 (2019) 49-80.
- [25] P. Rostron, S. Gaber, D. Gaber, *laser* 21-37 (2016) 24.
- [26] D.E. Katsoulis, *Chemical reviews* 98 (1998) 359-388.
- [27] Y. Zhang, J. Liu, S.-L. Li, Z.-M. Su, Y.-Q. Lan, *EnergyChem* 1 (2019) 100021-100156.
- [28] G. Sruthi, K. Shakeela, R. Shanmugam, G.R. Rao, *Physical Chemistry Chemical Physics* 22 (2020) 3329-3344.
- [29] S. Lomakina, T. Shatova, L. Kazansky, *Corrosion science* 36 (1994) 1645-1651.
- [30] C. Liang, X. Hu, L. Ma, *Materials and Corrosion* 58 (2007) 39-43.
- [31] X. Hu, C. Liang, X. Wu, *Materials and Corrosion* 62 (2011) 444-448.
- [32] Y.A. Albrimi, A.A. Addi, J. Douch, R. Souto, M. Hamdani, *Corrosion science* 90 (2015) 522-528.
- [33] J. Bonastre, P. Garcés, F. Huerta, C. Quijada, L. Andión, F. Cases, *Corrosion science* 48 (2006) 1122-1136.

- [34] O. Romaric Wamba Tchio, M. Pengou, C. Baumier, S. Franger, A.I. Teillout, I. Martyr Mbomekallé, P. De Oliveira, C. Péguy Nanseu-Njiki, E. Ngameni, *ChemistrySelect* 5 (2020) 10135-10143.
- [35] S. Cui, F. He, Q. Wu, W. Dai, Liaoning Institute of Science and Technology, Benxi 117004 (2018) 449-455.
- [36] L. Kazansky, Y.E. Pronin, E. Sokolova, S. Veselyi, *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition* 2 (2013) 67-81.
- [37] M. Deyab, S. Abd El-Rehim, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45 (2014) 1065-1072.
- [38] M. Deyab, K. Eddahaoui, R. Essehli, T. Rhadfi, S. Benmokhtar, G. Mele, *Desalination* 383 (2016) 38-45.
- [39] J. Li, C. Sun, S. Shuang, M. Roostaei, V. Fattahpour, M. Mahmoudi, H. Zeng, J.-L. Luo, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 182 (2019) 106325-106337.
- [40] S. Zhu, J. Wei, Z. Bai, G. Zhou, J. Miao, R. Cai, *Engineering Failure Analysis* 18 (2011) 950-962.
- [41] P.G. Cirimello, J.L. Otegui, G. Carfi, W. Morris, *Engineering Failure Analysis* 75 (2017) 1-14.
- [42] A. El-Askalany, S. Mostafa, K. Shalabi, A. Eid, S. Shaaban, *Journal of Molecular Liquids* 223 (2016) 497-508.
- [43] E. Ituen, A. James, O. Akaranta, *Egyptian journal of petroleum* 26 (2017) 745-756.
- [44] M. Hegazy, A. El-Etre, M. El-Shafaie, K. Berry, *Journal of Molecular Liquids* 214 (2016) 347-356.
- [45] I. Obot, I.B. Onyeachu, S.A. Umoren, M.A. Quraishi, A.A. Sorour, T. Chen, N. Aljeaban, Q. Wang, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 185 (2020) 106469-106484.
- [46] H.M. Abd El-Lateef, A.M. Abu-Dief, M.A. Mohamed, *Journal of Molecular Structure* 1130 (2017) 522-542.
- [47] S. Ammar, A. Iling, K. Ramesh, S. Ramesh, *Progress in Organic Coatings* 140 (2020) 105523-105536.
- [48] Z. Shi, Y. Ouyang, R. Qiu, S. Hu, Y. Zhang, M. Chen, P. Wang, *Progress in Organic Coatings* 131 (2019) 49-59.
- [49] P. Wongpanya, Y. Saramas, C. Chumkratoke, A. Wannakomol, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 189-203 (2020) 106965.
- [50] M. Askari, M. Aliofkhazraei, S. Ghaffari, A. Hajizadeh, *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 58 (2018) 92-114.
- [51] F. Farelàs, M. Galicia, B. Brown, S. Nesic, H. Castaneda, *Corrosion science* 52 (2010) 509-517.
- [52] Y. Chen, X. Wang, J. Li, J. Lu, F. Wang, *Corrosion science* 49 (2007) 3052-3063.
- [53] Z. Lukács, F. Molnár, I. Kovács, I.W. Horváth, J. Hancsók, T. Kristóf, *Engineering Failure Analysis* 107 (2020) 104221-104239.
- [54] Q. Feng, B. Yan, P. Chen, S.A. Shirazi, *Engineering Failure Analysis* 106-129 (2019) 104177.
- [55] P. Smith, S. Roy, D. Swailes, S. Maxwell, D. Page, J. Lawson, *Chemical engineering science* 66 (2011) 5775-5790.
- [56] B. Hou, Q. Zhang, Y. Li, G. Zhu, H. Liu, G. Zhang, *Corrosion science* 164-236 (2020) 108334.
- [57] H. Liu, T. Gu, Y. Lv, M. Asif, F. Xiong, G. Zhang, H. Liu, *Corrosion science* 117 (2017) 24-34.
- [58] H. Liu, T. Gu, G. Zhang, H. Liu, Y.F. Cheng, *Corrosion science* 136 (2018) 47-59.
- [59] T. Liu, Y.F. Cheng, M. Sharma, G. Voordouw, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 156 (2017) 451-459.
- [60] P.B. McMahon, J.T. Kulongoski, A. Vengosh, I.M. Cozzarelli, M.K. Landon, Y.K. Kharaka, J.M. Gillespie, T.A. Davis, *Applied Geochemistry* 98 (2018) 127-140.
- [61] A. Benamor, A.G. Talkhan, M. Nasser, I. Hussein, P.C. Okonkwo, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 808 (2018) 218-227.
- [62] Y. Liu, B. Zhang, Y. Zhang, L. Ma, P. Yang, *Engineering Failure Analysis* 60 (2016) 307-315.
- [63] Y. Liu, Y. Zhang, J. Yuan, *Engineering Failure Analysis* 45 (2014) 225-233.
- [64] Q. Zhang, B. Hou, G. Zhang, *Journal of colloid and interface science* 572 (2020) 91-106.

- [65] J. Velázquez, J. Cruz-Ramirez, A. Valor, V. Venegas, F. Caleyó, J. Hallen, *Engineering Failure Analysis* 79 (2017) 216-231.
- [66] S. BOUDJEMA, *Synthèse de polyoxométalates à base de vanadium et/ou de ruthénium. Application à l'époxydation du cyclohexène*, 2015.
- [67] A. Mohammed, A. Abdullah, *Scanning electron microscopy (SEM): A review*, *Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania*, 2018, pp. 7-9.
- [68] A. Bogner, P.-H. Jouneau, G. Thollet, D. Basset, C. Gauthier, *Micron* 38 (2007) 390-401.
- [69] K. Akhtar, S.A. Khan, S.B. Khan, A.M. Asiri, *Handbook of materials characterization* (2018) 113-145.
- [70] E.E. Oguzie, *Materials Letters* 59 (2005) 1076-1079.
- [71] M. Amini, K.C. Abbaspour, C.A. Johnson, *Environmental Modelling & Software* 25 (2010) 1650-1657.
- [72] M.J. Bashir, H.A. Aziz, M.S. Yusoff, M.N. Adlan, *Desalination* 254 (2010) 154-161.
- [73] F. Geyikçi, E. Kılıç, S. Çoruh, S. Elevli, *Chemical Engineering Journal* 183 (2012) 53-59.
- [74] A.H. Hamzaoui, B. Jamoussi, A. M'nif, *Hydrometallurgy* 90 (2008) 1-7.
- [75] H. Kalavathy, I. Regupathi, M.G. Pillai, L.R. Miranda, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 70 (2009) 35-45.
- [76] R. Ghelich, M.R. Jahannama, H. Abdizadeh, F.S. Torknik, M.R. Vaezi, *Composites Part B: Engineering* 166 (2019) 527-541.
- [77] A. Benchadli, T. Attar, E. Choukchou-Braham, *Journal of Advanced Research in Science and Technology* 5 (2018) 834-844.
- [78] C.D. Pimenta, M.B. Silva, R.L. de Moraes Campos, W.R. de Campos Junior, *American Journal of Theoretical and Applied Statistics* 7 (2018) 35-44.
- [79] P. Okafor, M.E. Ikpi, I. Uwah, E. Ebenso, U. Ekpe, S. Umoren, *Corrosion science* 50 (2008) 2310-2317.
- [80] T. Attar, L. Larabi, Y. Harek, *Adsorption* 323 (2014) 1.22182.
- [81] A. Singh, I. Ahamad, D. Yadav, V. Singh, M. Quraishi, *Chemical Engineering Communications* 199 (2012) 63-77.
- [82] A. Mercer, *Br Corros J* 25 (1990) 246-250.
- [83] S. Pournazari, M.H. Moayed, M. Rahimizadeh, *Corrosion science* 71 (2013) 20-31.
- [84] M.A. El-Haddad, A. Bahgat Radwan, M.H. Sliem, W.M. Hassan, A.M. Abdullah, *Scientific reports* 9 (2019) 3695-3710.
- [85] M.S. Motawea, M.A. Abdelaziz, *European Journal of Chemistry* 6 (2015) 342-349.
- [86] S.S. Abd El Rehim, H.H. Hassan, M.A. Amin, *Materials Chemistry and Physics* 70 (2001) 64-72.
- [87] M. Benabdellah, A. Aouniti, A. Dafali, B. Hammouti, M. Benkaddour, A. Yahyi, A. Ettouhami, *Applied Surface Science* 252 (2006) 8341-8347.
- [88] F. Bensajjay, S. Alehyen, M. El Achouri, S. Kertit, *Anti-Corrosion Methods and Materials* 50 (2003) 402-409.
- [89] M. Desimone, G. Gordillo, S.N. Simison, *Corrosion science* 53 (2011) 4033-4043.

Résumé :

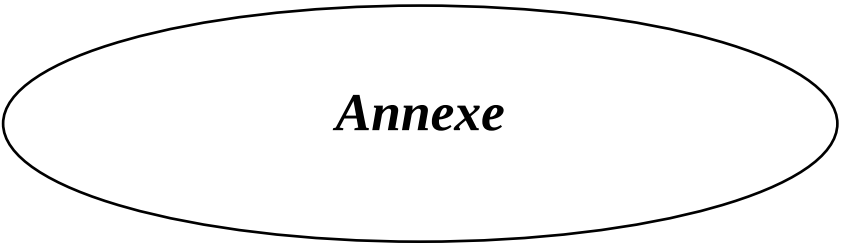
La corrosion est devenue une préoccupation pour de nombreuses industries, en particulier l'industrie pétrolière en raison des contraintes thermiques et mécaniques ainsi que des facteurs chimiques, de nombreuses études ont donc été menées pour la protection contre la corrosion, dans ce mémoire , nous avons vérifié l'efficacité de trois inhibiteurs à base de POMs type Keggin préalablement préparé par Mme Boudjema et le Dr Zerrouki, avec différentes concentration dans la prévention de la corrosion issus des différents milieux étudiés (acides et aqueux) en menant la méthode : (gravimétrique) dans différentes conditions expérimentales, nous avons mené (un plan d'expérience) les résultats des caractérisations pour confirmer l'efficacité des POMs, où l'efficacité des inhibiteurs a été évaluée en observant l'acier à différentes temps d'immersion où la meilleure efficacité de l'inhibiteur PVMo-inter atteint 66% avec l'acier de type X52 en milieu acide, et une efficacité atteint 99 % dans le condensât Quant à l'inhibiteur PRuW-inter, il a donné la meilleur efficacité atteint 60% avec l'acier de type X52 en milieu acide, et l'efficacité atteint 99 % en milieu condensât et 86 % en milieu l'eau albien avec l'acier de type (API N80), et l'inhibiteur PVW-inter a donné la meilleur efficacité atteignant 71 % avec le type d'acier (API N80) en milieu acide. Puis nous avons caractérisé la surface des deux types d'acier par la méthode MEB. Au final, on peut dire que le choix des inhibiteurs ne dépend pas seulement de leur efficacité en inhibition mais aussi de leur efficacité en impact environnemental.

ملخص :

أصبح التآكل مصدر قلق للعديد من الصناعات وخاصة صناعة النفط بسبب الضغوط الحرارية والميكانيكية وكذلك العوامل الكيميائية ، لذلك تم إجراء العديد من الدراسات للحماية من التآكل ، في هذا الموجز ، تحققنا من فعالية ثلاثة مثبطات تعتمد على Keggin - نوع POMs التي أعدها سابقاً السيدة بوجمة والدكتور الزروقي ، بتركيزات مختلفة في الوقاية من التآكل من الوسائط المختلفة المدروسة (الأحماض والمائية) بتنفيذ الطريقة: (فقدان الكتلة) تحت ظروف تجريبية مختلفة ، أجرينا (خطة تجريبية) نتائج التوصيفات لتأكيد فعالية POMs ، حيث تم تقييم فعالية المثبطات من خلال مراقبة الفولاذ في أوقات غمر مختلفة حيث وصلت أفضل كفاءة لمثبط PVMo-inter إلى 66٪ مع فولاذ من النوع X52 في البيئة الحمضية ، وكفاءة وصلت إلى 99٪ في المكثف أما بالنسبة لمثبط PRuW-inter ، فقد أعطت أفضل كفاءة بلغت 60٪ مع فولاذ من النوع X52 في وسط حمضي ، وتصل الكفاءة إلى 99٪ في وسط مكثف و 86٪ في وسط مائي (Albian) بنوع صلب (API N80) ، وأعطى مثبط PVW أفضل كفاءة تصل إلى 71٪ مع نوع الفولاذ (API N80) في الوسط الحمضي. ثم قمنا بتمييز سطح نوعي الفولاذ بطريقة MEB. في النهاية ، يمكننا القول أن اختيار المثبطات لا يعتمد فقط على فعاليتها في التثبيط ولكن أيضاً على فعاليتها من حيث التأثير البيئي.

Abstract:

Corrosion has become a concern for many industries, especially the oil industry due to thermal and mechanical stresses as well as chemical factors, so many studies have been conducted for corrosion protection, in this brief, we have verified the effectiveness of three inhibitors based on Keggin-type POMs previously prepared by Mrs. Boujemaa and Dr. Zerrouki, with different concentrations in preventing corrosion from the different media studied (acids and aqueous) by conducting the method: (gravimetric) under different experimental conditions, we conducted (an experimental plan) the results of characterizations to confirm the effectiveness of POMs, where the effectiveness of inhibitors was evaluated by observing the steel at different immersion times where the best efficiency of the PVMo-inter inhibitor reached 66 % with type X52 steel in an acid environment, and an efficiency reached 99% in the condensate As for the PRuW-inter inhibitor, it gave the best efficiency reached 60 % with X52 type steel in acid medium, and the efficiency reached 99 % in condensate medium and 86 % in Albion water medium with type steel (API N80), and PVW-inter inhibitor gave the better efficiency reaching 71 % with the type of steel (API N80) in acid medium. Then we characterized the surface of the two types of steel by the SEM method. In the end, we can say that the choice of inhibitors does not only depend on their effectiveness in inhibition but also on their effectiveness in terms of environmental impact.



Annexe

I. Injection de l'eau albien- Unité d'injection (Champ Haoud Berkaoui HBK) :

Dans la région de Haoud Berkaoui 15 puits producteurs d'eau ont été forés, l'eau extraite de ces puits sert à alimenter l'unité d'injection dans laquelle a eu lieu l'opération de filtration (la filtration de l'eau du sable est de $2\mu\text{m}$). Après l'opération de filtration, l'eau ainsi obtenue est supposée saine, elle est envoyée vers les puits injecteurs (32 puits), pour assurer le maintien de pression des gisements.

Les équipements de surface et de fond du dispositif de maintien de pression par injection d'eau doivent être rigoureusement protégés contre la corrosion.

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

- Des puits sources (puits producteurs d'eau), forés à une profondeur de 1 000 à 1 300 m avec une complétion composée de tubes de production de 17,78 cm (7 pouces) de diamètre et de longueur totale égale à 1 123 m et de concentriques (garnitures de traitement) en acier de nuance API 5CT N80 de 4 216 cm (1 660 pouces) de diamètre, appelés communément macaronis (Figure 1). Ces derniers assurent l'acheminement des produits de traitement.
- Une unité de pompage dont l'alimentation est assurée par l'eau provenant des puits sources.
- Une unité de traitement chimique de l'eau conçue de manière à permettre l'injection des inhibiteurs de corrosion et des bactéricides par acheminement de produits chimiques de l'unité de pompage jusqu'à la tête du puits source, à travers des lignes de 5,08 cm (2 pouces) de diamètre (Figure 2). Cette opération a été envisagée pour améliorer la durée de vie des concentriques qui sont fortement affectés par la corrosion. En effet, la durée de vie de ces derniers, prévue initialement pour cinq années, a été fortement réduite à seulement deux ans. Des concentriques remontés des puits producteurs étaient dans un état de corrosion très avancé avec des percements apparents. Les pertes en temps et argent sont considérables et le coût du traitement est estimé à environ 300 000 \$ US par année.

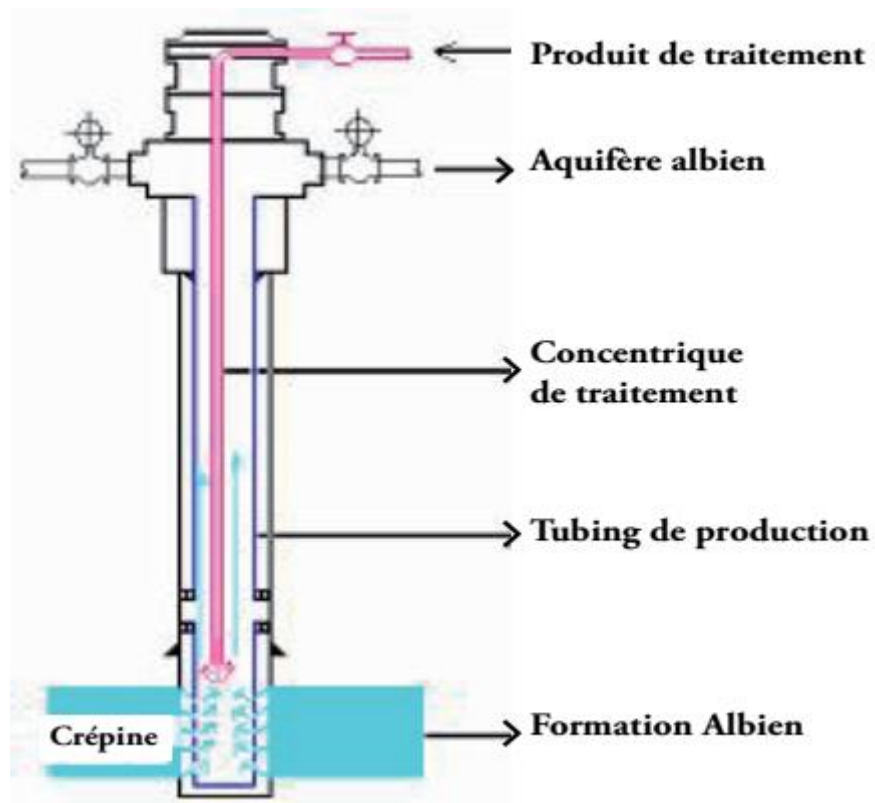


Figure 1 - Schéma d'un puits producteur d'eau albienne



Figure 2. Unité de pompage d'inhibiteur.

II. Procédure du traitement par inhibiteur de corrosion dans le champ Haoud Berkaoui:

➤ *L'inhibiteur appliqué à HBK :*

Le CHIMEC 1038 : C'est un mélange de dérivés polymérique (filmant/neutralisant), qui offre une fonction neutralisante de l'acidité carbonique par l'élévation de pH du milieu, et une fonction filmant permettant d'isoler l'eau agressive du métal, et cet inhibiteur est actuellement utilisé dans cette région.



Figure III.4. Echantillon de Chimec 1038.

- Le traitement par inhibiteur de corrosion s'effectue par une injection continue dans la première manchette en aval de porte-duse à l'aide d'une pompe doseuse, calibrée pour donner la concentration optimale de l'inhibiteur. Le traitement continu est réalisé en deux étapes :
 - ❖ La première consiste à réaliser un traitement choc nécessaire à la formation du film de l'inhibiteur (la période de cette étape peut atteindre 24 heures).
 - ❖ La deuxième étape consiste à entretenir le film, la concentration de l'inhibiteur est réduite à une faible dose dans ce mode du traitement, et l'opérateur doit veiller au bon fonctionnement des pompes doseuses et à la disponibilité permanente de l'inhibiteur de corrosion.



Figure 3. Point d'injection de l'inhibiteur de corrosion au niveau du puits.



Figure 4. Pompe doseuse responsable à injecter l'inhibiteur de corrosion.

III. Principe d'un essai industriel :

L'inhibiteur fourni par le fournisseur doit être soumis à un ensemble de tests s'appelle "essai industriel" avant d'être utilisé dans le champ. Cet essai contient plusieurs étapes à suivre pour une durée de vie peut atteindre 6 mois ou plus :

- ❖ Période d'observation du processus et des analyses chimiques avant inhibition,
- ❖ Période de filmage (24 à 48 heures) 20 à 50 g/m²/jour pour former une couche protectrice à la surface du métal.
- ❖ Optimisation du taux d'injection en fonction des résultats.

- ❖ Période d'observation du processus et des analyses chimiques après injection.
Cette période assez longue nous permet de contrôler l'efficacité de l'inhibiteur, ses répercussions sur le processus et de vérifier le rendement de l'inhibition.