



HAL
open science

Etude comparative de l'efficacité des inhibiteurs organiques petro-ou biosources sur l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans une eau géothermale reconstituée standardisée (EGRS)

Chahinez Helali, Stéphanie Betelu, Romain Valentin, Sophie Thibaud-Roux,
Ioannis Ignatiadis

► To cite this version:

Chahinez Helali, Stéphanie Betelu, Romain Valentin, Sophie Thibaud-Roux, Ioannis Ignatiadis. Etude comparative de l'efficacité des inhibiteurs organiques petro-ou biosources sur l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone dans une eau géothermale reconstituée standardisée (EGRS). Journée de la géothermie 2022 : Session n°5 : Aux frontières de la science, AFPG, Jun 2022, AIX-LES-BAINS, France. hal-03583979

HAL Id: hal-03583979

<https://brgm.hal.science/hal-03583979>

Submitted on 22 Feb 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ETUDE COMPARATIVE DE L'EFFICACITE DES INHIBITEURS ORGANIQUES PETRO- OU BIOSOURCES SUR L'INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER AU CARBONE DANS UNE EAU GÉOTHERMALE RECONSTITUÉE STANDARDISÉE (EGRS)

Chahinez HELALI^{1,2}, Stéphanie BETELU¹, Romain VALENTIN², Sophie THIBAUD-ROUX² et Ioannis IGNATIADIS¹

BRGM, Direction Eau, Environnement, Procédés et Analyses (DEPA) ¹

LCA, Laboratoire de Chimie Agro-industrielle (UMR 1010 INRA/INP-ENSIACET) ²

c.helali@brgm.fr

Mots clés : Géothermie, acier au carbone, corrosion, tensioactif biosourcé, inhibiteur de corrosion, électrochimie

1. INTRODUCTION

Depuis 1989, des inhibiteurs pétrosourcés sont progressivement utilisés pour prévenir la corrosion dans les installations géothermiques exploitant l'aquifère du Dogger du bassin parisien. Les traitements anticorrosion-dépôt ont été précédés d'études sur la phénoménologie et la cinétique de corrosion et accompagnés d'études comparatives pour affiner le choix d'inhibiteurs efficaces. Diverses molécules et/ou formulations (alkylamines ou diamines, amines grasses, éthoxylées et sels d'ammonium quaternaires) adaptées à la géochimie de l'eau de l'aquifère de Dogger ont été ou sont encore utilisées avec une certaine satisfaction pendant plus de trois décennies.

Ces formulations, évaluées initialement en milieu géothermal réel, présentaient, en injection au fond du puits de production, le meilleur compromis en anticorrosion et anti-dépôt aux doses recommandées et pouvaient être bactéricides à fortes doses. En effet, selon leurs propriétés physicochimiques, elles réduisaient considérablement le taux de corrosion de l'acier au carbone et retardaient la cristallisation de la mackinawite à partir d'un dépôt de sulfure de fer amorphe. Bien que certains problèmes rencontrés lors de l'utilisation de ces formulations aient été résolus, leur utilisation est loin d'être sans risque, comme la corrosion sous dépôt, qui, dans la plupart des cas, prend la forme de piqûres. Par ailleurs, l'injection dans le réservoir du Dogger, d'environ 500 tonnes/an des formulations pétrosourcées toxiques et non biodégradables, est préjudiciable au moins à l'image vertueuse de la géothermie.

Les tensioactifs sont largement employés dans l'inhibition de la corrosion des aciers au carbone (Zhu et al., 2017), notamment dans le secteur de la géothermie, où ils sont essentiellement des pétrosourcés. A l'heure actuelle, l'orientation vers le développement durable et le respect de l'environnement, que ce soit par des démarches volontaires ou par l'obligation de directives européennes, donne lieu progressivement au remplacement des molécules éthoxylées et pétrosourcées, par des produits alternatifs respectueux de l'environnement. La géothermie fera partie de cette mutation. Cette démarche permettra, par la suite, d'inscrire la géothermie dans le cœur du développement durable, dans tout son ensemble en allant de l'exploitation à la maintenance, par une orientation vers des inhibiteurs biosourcés, biodégradables et non-toxiques.

2. MATERIELS ET METHODES

2.1 Synthèse des inhibiteurs de corrosion biosourcés

Une corrélation a été mise en évidence rapidement entre la recherche des inhibiteurs respectueux de l'environnement, et l'orientation vers l'utilisation la biomasse de la 1ère génération (fruits, plantes..., etc.) comme une alternative des inhibiteurs pétrosourcés. Toutefois, cette orientation reste très coûteuse, et en compétition avec les usages alimentaires. En revanche, les molécules employées dans le cadre de ce projet sont basées sur la valorisation du biocarburant de 1ère & 2ème génération (Coproduct Glycérol) et du CO₂ (voie de conversion) comme une source pour la synthèse des molécules inhibitrices. Ainsi, une valorisation chimique de glycérol végétal et/ou animal (corps gras animaux) en molécules amphiphiles de type « CHO » et « CHON ». Ces molécules sont actuellement sous protection de propriété intellectuelle, cependant, leurs propriétés peuvent être discutées. Majoritairement, les molécules contiennent des hétéroatomes, des doubles liaisons, des cycles, ainsi que des chaînes aliphatiques longues se terminant par (OH, COOH, ...). En effet, il a été démontré dans de nombreuses études que la présence des hétéroatomes et/ou des liaisons π dans leurs structures améliore le caractère anticorrosif et l'efficacité d'adsorption (Marzorati *et al.*, 2019). Ces tensioactifs biosourcés (TBS) sont biodégradables, non toxiques et économiques, dans l'ensemble, ayant des propriétés filmogènes, d'effet barrière, de complexation ou/et d'adsorption à l'interface eau/solide et certains parmi eux sont des bactéricides.

2.2 Etudes électrochimiques

Une vingtaine de molécules potentiellement inhibitrices ont été évaluées dans des conditions géothermiques, via des tests électrochimiques pour une pré-sélection de têtes de séries (famille) en mode batch, afin de produire plusieurs formulations et en choisir deux formulations, les plus efficaces, à tester en réacteur Haute pression (100-200 bars) et Haute température (70 à 85°C), puis sur un site dans une boucle géothermale réelle.

2.2.1 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental pour l'évaluation de comportement électrochimique de l'acier XC38 en présence des inhibiteurs de corrosion biosourcés, vise à reproduire à l'échelle du laboratoire ce qui se produit au niveau des puits géothermiques. Celui-ci comporte un réacteur électrochimique en mode batch sous agitation, réguler thermiquement à 70°C et muni d'un couvercle

amovible comportant sept orifices conçus pour fixer les électrodes nécessaires à la constitution d'une cellule électrochimique. Le réacteur est rempli par une solution de sels minéraux soumise à un barbotage continu d'un mélange gazeux de dioxyde de carbone CO₂ à 20%, de sulfure d'hydrogène H₂S à 0.8% et d'azote N₂ à 79.20%, afin de s'approcher le plus possible à la composition d'un fluide géothermal réel du Val de Marne (EGRS).

2.2.1 Tests électrochimiques

Une fois l'équilibre solution-gaz atteint à 70°C, une stabilisation de tous les paramètres, est obtenue : le pH autour de 6.35, le E_{Pt} autour de -400 mV/ECS et EXC38 autour de -800 mV/ECS. L'inhibiteur est injecté à la teneur désirée, puis, l'électrode de travail d'acier au carbone XC38 est immergée dans l'EGR. Les méthodes électrochimiques permettent d'étudier le comportement de l'électrode de travail XC38 dans l'EGRS en présence d'inhibiteur. Pour l'évaluation de l'efficacité de ces tensioactifs comme inhibiteurs de corrosion, pour cette étude, un suivi électrochimique est établi. Il s'agit d'une série de tests rapides réalisés à l'aide du logiciel PowerSuite™ par un potentiostat-galvanostat, Princeton Applied Research AMETEK (Parstat 2273), comprenant des méthodes stationnaires (un suivi de E_{corr} par une mesure de potentiel libre de corrosion sans perturbation, un suivi potentiostatique au E_{corr} mesuré précédemment, des mesures de résistance de la polarisation en appliquant un E_{corr} ±20 mV à 0.1 mV/s autour du E_{corr} pour obtenir I_{corr} (Rp) et un tracé de droite de Tafel par une polarisation linéaire en appliquant un potentiel de ±200 mV autour du E_{corr} à 0.166 mV/s pour obtenir I_{corr} (RT). En complément, des méthodes transitoires ont été déployées dans la boucle de mesure, par une mesure des impédances électrochimiques par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) avec un balayage de fréquences effectué au E_{corr} entre 10⁶ et 1.10³ Hz dans un intervalle de perturbations de ±10 mV autour de la valeur de E_{corr} pour obtenir I_{corr} (RZ).

2.3 Formulations

L'objectif de la formulation est d'améliorer l'étalement et l'adsorption des molécules pures testées préalablement seules, pour l'obtention d'une efficacité importante dans les conditions géothermiques. Par rajout des molécules secondaires, ayant des propriétés complémentaires notamment la solubilité, l'étalement, et la facilité d'accessibilité au métal, à des pourcentages massiques minoritaires, les molécules ajoutées présentent une efficacité inhibitrice moyenne avec une biodégradabilité supérieure à 50% à 28 jours. De nombreux tests électrochimiques ont été effectués afin de déterminer les bonnes proportions et les mécanismes d'interaction métal/inhibiteur/électrolyte, complétés par des analyses physico-chimiques, notamment, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), tensiométrie, microscopie polarisée, MEB et de l'AFM.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

Les mesures des résistances de polarisation, les tracés des courbes de Tafel et les mesures d'impédance électrochimique sont les trois techniques électrochimiques les plus représentatives pour calculer une densité de courant de corrosion et ainsi de déterminer l'efficacité d'inhibition d'un produit, grâce au calcul de son taux d'inhibition par comparaison au cas sans inhibiteur à l'aide de la formule de calcul (1). Ces mesures permettent également de comprendre le mode d'action de ces inhibiteurs et déterminer leurs isothermes d'adsorptions.

Où i_{corr}(SI) et i_{corr}(inhib) représentent respectivement les densités du courant de corrosion en µA/cm² sans inhibiteur (SI) et en présence d'inhibiteur

$$\text{Taux d'inhibition} = \frac{i_{\text{corr}}(\text{SI}) - i_{\text{corr}}(\text{inhib})}{i_{\text{corr}}(\text{SI})} \times 100 \quad (1)$$

Sur une base d'une vingtaine de molécules testés, un groupe de 6 molécules pures s'avère plus efficace et s'approche de l'efficacité d'un inhibiteur pétrosourcé actuel, avec un taux d'inhibition supérieur à 72% pour une concentration de 160 mg/L définie comme une base de comparaison pour une moyenne de concentration d'agrégation critique (CAC) à laquelle l'efficacité d'inhibition est optimale (Zhu *et al.*, 2017). La concentration d'injection sera optimisée par la suite. D'ailleurs, le BSID, qui est une molécule sous un nom codé amphiphile pure comprenant deux hétéroatomes (O, N), des doubles liaisons et un cycle, se démarque avec une efficacité de 82% à une concentration de 5 mg/L, qui est proche d'une concentration d'un inhibiteur pétrosourcé injecté dans un puits géothermique. Ainsi, dotée d'une biodégradabilité de 97% sur 28 jours par un dosage du carbone organique suivant la norme NF EN 1484 de septembre 1997, cette dernière est l'agent inhibiteur principal dans les formulations finales. En revanche, par microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie à force atomique (AFM), il a été constaté que le BSID forme des agrégats sur la surface d'acier au carbone. Cette insuffisance d'étalement homogène sera compensée dans la formulation, en rajoutant de molécules secondaires avec un caractère hydrosoluble et solvo-surfactant pour assurer un recouvrement de surface durable, avec l'emploi de l'eau comme solvant. Cette étude est en cours de réalisation, dont les résultats sont promoteurs, en terme de qualité de film formé en présence de ces formulations biosourcées, et la diminution de courant de corrosion dès les premiers minutes d'immersion de l'électrode de travail XC38, ce qui montre une synergie entre ces molécules choisies. Ces travaux seront complétés par une étude pointée sur les mécanismes d'inhibition et d'interaction entre le métal (fer) et l'inhibiteur biosourcée pure, ainsi qu'en formulation.

4. CONCLUSION

Cette étude a porté sur la comparaison de l'action d'une vingtaine de produits tensioactifs biosourcés sur le comportement électrochimique de l'acier au carbone XC38 immergé dans une eau géothermale reconstituée standardisée, représentative du fluide réel moyen du Val-de-Marne (94), d'une part en absence de TBS, et d'autre part, en présence de ces TBS, sélectionnés pour leurs propriétés physico-chimiques potentiellement anticorrosives. Une base de 6 molécules pures se montre efficace pour l'inhibition de la corrosion d'acier au carbone sur plusieurs heures d'immersion dans un milieu corrosif. A ce jour, ces TBS sont efficaces à des doses légèrement plus élevées que celles des inhibiteurs pétrosourcés. La formulation présente une démarche essentielle pour optimiser l'efficacité des TBS, ainsi que la concentration d'injection afin de remplacer les inhibiteurs pétrosourcés.

BIBLIOGRAPHIE:

Marzorati, S., Verotta, L. and Trasatti, S.P. (2019) 'Green Corrosion Inhibitors from Natural Sources and Biomass Wastes', *Molecules*, 24(1), p. 48.

List Authors in Header, surnames only, e.g. Smith and Tanaka, or Jones et al.

Zhu, Y., L. Free, M., Woollam, R., Durnie, W. (2017) 'A review of surfactants as corrosion inhibitors and associated modeling', *Progress in Materials Science*, 90, pp. 159–223.