



INHIBITION DE LA CORROSION DE L'ACIER DANS LES EAUX DE GISEMENT♦

M. Moraru¹, Al. Schiopescu¹, D. Rosu², E. Stefanescu²,
I. Camenita^{1*}, L. Avram¹

¹ Université « Pétrole – Gaz » Ploiesti, Roumanie, Laboratoire de Chimie,
² SNGN ROMGAZ S.A., Medias, Roumanie

* Correspondance: e-mail: imcamenita@yahoo.com

Abstract: Corrosion of steel in the oil-field waters has many aspects. It is known that metals corrosion is due to the dissolution of metal accomplished by the reduction of one of environment's components. The laboratory studies required to know the chemical composition of the corrosive aqueous environment and the metal – environment interactions. Corrosion rate has been determined through the weight loss of corrosion coupons and has been expressed as gravimetric index. The effect of Na-lignosulphonate on the corrosion rate of steel in deposit waters has also been studied.

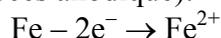
Keywords: *oil-field waters, corrosion, corrosion inhibitors*

INTRODUCTION

La corrosion de l'acier en contact avec les eaux de gisement qui accompagnent le pétrole brut est un procès complexe qui dépend de plusieurs facteurs: la nature de la solution agressive, la nature du métal, la température etc. Les procès de corrosion se

♦ Paper presented at COFrRoCA 2006: Quatrième Colloque Franco-Roumain de Chimie Appliquée, 28 June – 2 July, Clermont-Ferrand, France

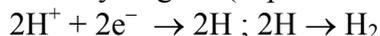
déroulent conformément au mécanisme électrochimique. Les atomes de fer dégagent 2 électrons et passent en solution (procès anodique):



Les procès cathodiques possibles sont déterminés par le pH du milieu corrosif.

Dans le milieu acide sont possibles les réactions suivantes:

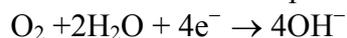
- La réduction des ions d'hydrogène (dépolariation d'hydrogène):



- La réduction de l'oxygène après l'équation suivante:



Dans le milieu neutre, l'équation de la réaction de dépolariation d'oxygène est:



La nature et la concentration des différentes substances présentes dans le milieu corrosif influencent les procès de corrosion. Les chlorures constituent la plus grande proportion de sels dans les eaux de gisement. Etant donné que le chlorure de sodium est présent dans une plus grande quantité, on est convenu d'exprimer le contenu de sels par le contenu en chlorure de sodium (g NaCl/L d'eau). Les eaux de gisement contiennent non seulement des sels de sodium, mais aussi autres sels, comme sont les sels de calcium qui, en fonction de leur concentration, peuvent réagir différemment. En principal, les sels de calcium sont formés de carbonate acide de calcium, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ qui se transforment en carbonate neutre, CaCO_3 . Le carbonate de calcium est insoluble, se dépose et forme de croûtes qui peuvent constituer des barrières protectrices [1, 2]. Dans les eaux de gisement qui présentent un caractère acide ($\text{pH} < 7$), peuvent apparaître des sels de fer qui, lorsque le pH augmente, la tendance de passer en état colloïdal ou précipiter. Les sels de fer peuvent apparaître aussi à la suite des procès de corrosion des conduits. Les sulfates peuvent apparaître dans les eaux de gisement en petites quantités. L'existence des sulfates, en présence des bactéries anaérobies détermine l'apparition de l'hydrogène sulfuré (H_2S). Les ions d'halogène (Cl^- , Br^- , I^-) se comportent comme des accélérateurs du procès de corrosion, parce qu'ils empêchent la passivité des métaux ou détruisent les pellicules de passivité, en favorisant la corrosion en pitting. Tenant compte du fait que les eaux de gisement contiennent en grande quantité l'anion Cl^- , on peut admettre que, dans les points où le procès corrosif est initié, se réalise un état actif – passif, fait qui détermine une corrosion locale accélérée. L'oxygène moléculaire présent inévitablement dans toutes les solutions aérées, à concentrations petites et moyennes réagit comme accélérateur des procès de corrosion [3, 4].

PARTIE EXPERIMENTALE

Le travail élaboré se propose d'analyser le comportement certains aciers à la corrosion qui apparaisse dans les eaux de gisement qui accompagnent les gisements de gaz naturels. On étudie, aussi, la possibilité de l'utilisation comme inhibiteur de corrosion de lignosulfonate de sodium (LGS). Grâce à la structure hydrophile – hydrophobe, les lignosulfonates peuvent actionner comme inhibiteurs de corrosion.

L'action d'inhibition des procès corrosifs est appliquée par l'adsorption des macromolécules (masse moléculaire $10^3 - 200 \cdot 10^3$) par les groupements hydroxyle, carboxyle que ces composés les contiennent à l'interface métal - milieu, en réalisant

ainsi, des barrières protectrices. Le lignosulfonate de sodium a été choisi parce que, étant un composé pas toxique, il est écologiquement admis. Pour l'étude des procès de corrosion on a utilisé deux eaux de gisement, notés I et II. La composition chimique des eaux de gisement est présentée dans le tableau 1.

Tableau 1. La composition chimique des eaux de gisement testé

Type d'eau	pH	Composition chimique [g/L]				
		Na ⁺ (K ⁺)	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻
I	6,6	57,27	2,77	0,80	1,34	95
II	6,3	79,58	4,41	0,90	0,92	133

Les échantillons métalliques utilisés pour les déterminations ont été confectionnés des aciers utilisés pour la construction des réservoirs et des aciers utilisés pour la construction des conduits et des pompes pour véhiculer les eaux. La composition chimique des aciers testés est rendue dans le tableau 2.

Tableau 2. Composition chimique des aciers testés

Acier	Composition chimique (%)						
	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni
A	0,14	0,29	1,42	0,010	0,014	0,030	0,030
	Cu 0,040	Mo 0,015	V 0,060	Ti 0,001	Al 0,027	As 0,03	Sn 0,09
B	0,48	0,030	0,79	0,025	0,020	0,060	0,050
	Cu 0,180	Mo 0,004	V 0,0	Ti 0,001	Al 0,027	As 0,007	Sn 0,012

Les groupes fonctionnels existant dans le lignosulfonate de sodium ont été identifiés en effectuant les spectres en infrarouge (la technique avec bromure de potassium). Les groupes fonctionnels identifiés sont rendus dans le tableau 3.

La vitesse de déploiement des procès de corrosion a été déterminée par des mesurages de perte de poids (K_g) et l'index de pénétration (P). Le traitement mécanique des échantillons a été réalisé par le polissage avec du papier métallographique à granulation jusqu'à 400. Les échantillons ont été dégraissés en benzène à l'ébullition, décapés chimiquement en solution 5% HCl avec inhibiteur, lavés avec de l'eau distillée et séchés avec acétone. Pour éviter la modification de la composition des milieux par l'évaporation, les déterminations ont été effectuées dans des systèmes fermés.

Tableau 3. Les groupes fonctionnels présentés dans la preuve de lignosulfonate

Groupe	Sulfoxide	Sulfone	Sulphonate
λ (cm⁻¹)	1020 – 1030	1180 – 1200	1280 – 1300
Groupe	Phényle	Carboxyle	Hydroxyle
λ (cm⁻¹)	1490 – 1500	1595 – 1630	3300

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Des études antérieurs ont démontré que la vitesse de corrosion des aciers testés (A et B)

baisse dans le temps et se manifeste avec une plus grande intensité à l'eau I (la figure 1a et 1b) [5].

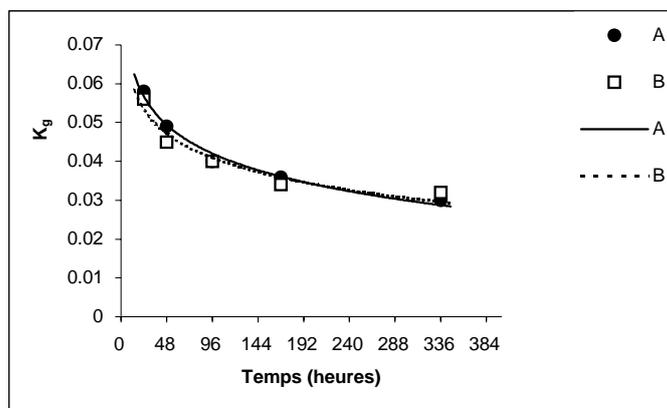


Figure 1.a. La variété de la vitesse de corrosion des aciers testés en fonction du temps pour l'eau de gisement I ($t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$)

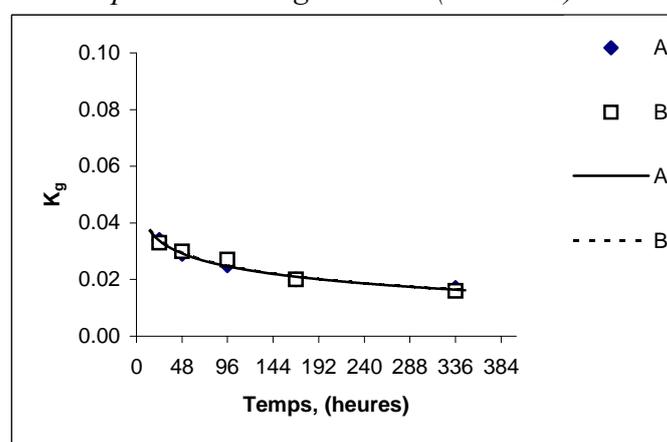


Figure 1.b. La variété de la vitesse de corrosion des aciers testés en fonction du temps pour l'eau de gisement II ($t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Pour étudier la possibilité d'utilisation de lignosulfonate de sodium (LGS) comme inhibiteur de corrosion, on a déterminé la vitesse de corrosion des aciers dans les milieux testés avec des différents additifs de LGS. Les résultats obtenus pour les vitesses de corrosion sont donnés dans les tableaux 4 et 5.

Les données expérimentales mettent en évidence le fait que le lignosulfonate de sodium se comporte comme inhibiteur de corrosion pour l'eau de la sonde I. Son action inhibitive augmente en même temps avec l'augmentation de la concentration en lignosulfonate de sodium, atteignant, pratiquement, un rendement maximum à un contenu en LGS de 2000 ppm.

Dans l'eau de gisement de la sonde II la solubilité de lignosulfonate de sodium est très petite, environ 300 ppm. A concentrations beaucoup plus grandes, de 400 – 500 ppm, se forme une solution colloïdale et à concentrations plus grandes, le lignosulfonate ne se dissout plus. Dans ces conditions, pour l'eau de gisement de la sonde II on a testé le comportement de lignosulfonate de sodium pour des additifs jusqu'à 500 ppm (le tableau 5).

Tableau 4. La variation de la vitesse de corrosion des aciers testés dans l'eau de gisement de la sonde I, pour différents additifs de LGS, à 20 °C et temps d'immersion 168 heures

LGS (ppm)	Acier A		Acier B	
	K_p (g/m ² h)	E.I. (%)	K_p (g/m ² h)	E.I. (%)
-	0,036	-	0,034	-
50	0,030	16,6	0,029	14,7
500	0,022	38,8	0,021	38,2
1000	0,012	66,6	0,012	64,7
2000	0,011	69,4	0,011	67,6
3000	0,010	72,2	0,010	70,5

Tableau 5. La variation de la vitesse de corrosion des aciers testés dans l'eau de gisement de la sonde II, pour différents additifs de LGS, à 20 °C et temps d'immersion 168 heures

LGS (ppm)	Acier A		Acier B	
	K_p (g/m ² h)	E.I. (%)	K_p (g/m ² h)	E.I. (%)
-	0,020	-	0,020	-
50	0,019	5,0	0,018	10,0
100	0,018	10,0	0,017	15,0
200	0,017	15,0	0,016	20,0
400	0,024	- 20,0	0,022	- 10,0
500	0,026	-30,0	0,025	- 25,0

Pour les concentrations auxquelles le lignosulfonate de sodium se dissout dans l'eau de gisement de la sonde II, on constate des rendements réduits de l'inhibition des procès de corrosion. A partir des concentrations plus grandes de 300 ppm, concentration auxquelles apparaissent des solutions colloïdales, les vitesses de corrosion sont plus grandes qu'en l'absence du lignosulfonate.

Le mécanisme principal d'action de LGS est l'adsorption à l'interface métal – milieu corrosif, adsorption déterminée par la structure hydrophile - hydrophobe de LGS. Tenant compte de la structure hydrophile - hydrophobe de lignosulfonate on peut admettre que l'inhibition des procès de corrosion par ces inhibiteurs se réalise par un procès d'adsorption à l'interface métal – milieu corrosif, en conduisant à la formation d'une barrière protectrice. Les représentations graphiques de l'efficacité d'inhibition en fonction du logarithme de la concentration de l'inhibiteur justifient cette affirmation. Aux certaines concentrations qui correspondent à la concentration critique micellaire, les molécules du lignosulfonate se regroupent formant les micelles d'association. Pour l'eau de la sonde II, la concentration critique micellaire est environ 300 ppm LGS.

Pour suivre le comportement LGS au moment de l'augmentation de la température, on a effectué des testes gravimétriques dans les eaux de gisement étudiées, avec un adjuvant de 2000 ppm LGS (contenu pour lequel on a constaté un maximum d'efficacité aux températures de 40 °C et 80 °C, pour un temps d'exposition de 48 heures. Les résultats obtenus pour les vitesses de corrosion, déterminés dans ces conditions, sont présentés dans le tableau 6.

Tableau 6. La variation de la vitesse de corrosion des aciers testés en fonction de température, dans l'eau de gisement de la sonde I, avec adjuvant de 2000 ppm LGS, (temps d'immersion 48 heures)

T (°C)	Adjuvant LGS (ppm)	Acier A		Acier B	
		K _g (g/m ² h)	E.I. (%)	K _g (g/m ² h)	E.I. (%)
20	-	0,049	-	0,045	-
	2000	0,016	67,3	0,015	66,6
40	-	0,057	-	0,055	-
	2000	0,021	63,1	0,020	63,6
80	-	0,068	-	0,069	-
	2000	0,030	55,8	0,031	55,0

Les déterminations expérimentales illustrent que l'action d'inhibition des processus de corrosion avec le lignosulfonate de sodium dans les eaux de gisement testée baisse, mais pas significativement, en même temps que l'augmentation de la température.

Les valeurs plus basses de l'efficacité d'inhibition aux températures élevées, comparativement aux valeurs déterminées à la température de 20 °C, peuvent être expliquées à travers un processus de désorption partielle du lignosulfonate de sodium sur la surface métallique, phénomène qui apparaît en même temps avec l'augmentation de la température.

CONCLUSIONS

Les processus de corrosion ont lieu avec une vitesse plus grande pour l'eau de la sonde I. Ce comportement peut être attribué au contenu plus bas en NaCl de cette eau.

Le lignosulfonate de sodium se comporte comme inhibiteur des processus de corrosion qui apparaît dans l'eau de gisement de la sonde I. L'efficacité maximale d'inhibition se réalise à un contenu de 2000 ppm LGS; on peut observer un maintien de l'efficacité d'inhibition dans des limites acceptées, aussi dans le cas de l'augmentation de la température dans l'intervalle étudié (20 – 80 °C).

Pour l'eau de gisement de la sonde II, grâce à la solubilité réduite de LGS, aux valeurs qui ne permettent la formation de certaines couches d'adsorption, LGS ne se comporte pas comme inhibiteur du processus de corrosion.

REFERENCES

1. Constantinescu, M., Socol, S., Crăciun, D., Constantinescu, P., *Protecția anticorozivă în industria extractivă de petrol și gaze*, Ed. Tehnică, Buc., **1976**
2. Lupu, A., Constantinescu, M., Drimuș, I., *Inhibitori de coroziune pentru protecția metalelor*, Ed. Tehnică, **1982**
3. Alexander, D. B., Moccare, A., *Corrosion*, 4, 92, **1999**
4. Trabanelli, G., *Corrosion*, 45, 133, **1989**
5. Moraru, M., Schiopescu, Al., Cameniță, I., Pantea, O., Trambițașu, E., *Bul. UPG*, vol. **LVII**, seria tehnică, nr. 2, 188, **2005**