



MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : **GÉNIE DES PROCÉDÉS**

Option: **GÉNIE DES PROCÉDÉS DES MATÉRIAUX**

THÈME

*Détermination des causes et les remèdes de la corrosion au niveau
de l'échangeur E14 Unité 21 à la raffinerie*

Présenté par

1-M^{elle} BELLATRECHE Faten Ahlem

2-M^{elle} BELGHOUL Rihem Marwa

Soutenu le 25/06/ 2024 devant le jury composé de :

Président :	F.BENDEHMA	Grade Pr	Université de Mostaganem
Examineur :	N. MEHTOUGUI	Grade MCA	Université de Mostaganem
Rapporteur :	N.BOUBEGRA	Grade MCA	Université de Mostaganem

Année universitaire : 2023-2024

Dédicace

Toutes les lettres ne sauraient trouver les mots qu'il faut...

Tous les mots ne sauraient exprimer la gratitude, L'amour, le respect, la reconnaissance...

C'est tout simplement que Je dédie ce travail :

A mon cher défunt père

qui nous a quitté il y a deux mois de

*cela****A ma chère maman***

Puisse Dieu, le Très Haut, t'accorder santé, bonheur et longue vie et faire ensorte que jamais je ne te déçoive.

Que ce modeste travail soit le fruit de vos innombrables sacrifices.

A mes sœurs et

frère

A tous mes

amis

A ma deuxième famille les membres du groupe inspection

RIHAM

Dédicace

Je dédie ce travail :

A mes chers parents,

Chaque ligne de ce travail chaque mot et chaque lettre vous exprime la reconnaissance, le respect, l'estime et le merci d'être mes parents. Puisse Dieu, le tout puissant, vous préserver et vous accorder santé, longue vie et bonheur.

A mes chères

sœurs A tous

mes amis

Les membres du groupe inspection promo 2024

FATEN

Remerciements

Tout d'abord, on remercie dieu qui nous a donné le courage et la patience d'arriver jusqu'à ce niveau et d'accomplir ce travail modeste.

A la fin de notre formation de professionnalisation et après une longue année de travail diligent, il nous reste le plus agréable à faire : remercier les personnes qui ont contribué à notre réussite.

Nous tenons à exprimer nos sincères reconnaissances et gratitude à M. BABADJI KARIM de nous avoir appris l'art de l'exploitation et de nous avoir encadré et dirigé durant ce projet de fin formation.

Nous tenons également à remercier Mr BENAMEUR ABOULANOUAR chef de section exploitation au niveau du service lubrifiant pour son professionnalisme et son dévouement et nous tenons également à remercier l'ensemble des techniciens de la Z7 et toute l'équipe du département inspection RA1Z.

ملخص

يتناول هذا العمل الذي يحمل عنوان تحديد أسباب وعلاج تآكل شبكة المبادل E14 A مشكلة التآكل التي تعاني منها شبكتي المبادل من أجل إيجاد حلول لحمايتهما. تعمل هذه التقييمات، المصنوعة من الفولاذ SB 42Gr60 ، كمكتفات في وحدة التقطير الفراغي في مصفاة أرزيو. ولهذا تم إجراء فحص خارجي للمقاوم مع قياسات السماكة وتحليل الأبخرة المتكثفة من رأس عمود التقطير الفراغي وفحص دائرة الحقن المثبط. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها فقدانًا كبيرًا للسمك في الجانب السفلي من التقييمات وانخفاضًا نسبيًا في درجة الحموضة للمنتجات المكثفة مع وجود الكلوريد والحديد. وتفسر هذه النتائج بعدم وجود حقن المثبطات التي تركت سطح المعدن متلامسًا مع الماء المكثف المحتوي على حمض الهيدروكلوريك وثاني أكسيد الكربون. لتجنب التآكل، يعد استخدام المثبطات إلزاميًا في ظل هذه الظروف. يعد استخدام المواد المقاومة أو الطلاء العضوي بمثابة حماية بديلة.

الكلمات المفتاحية:

التقطير الفراغي، المبادلات الحرارية، المكتفات، التآكل، الفحص، الحماية من التآكل، مثبطات التآكل.

Résumé

Ce travail, intitulé détermination des causes et des remèdes de corrosion de le calandre de l'échangeur E14 A, traite le problème de corrosion que subissent les deux calandres d'échangeurs afin de trouver des solutions pour les protéger. Ces calandres, faites en acier SB 42Gr60, fonctionnent comme condenseurs dans l'unité de distillation sous vide de la raffinerie d'Arzew. Pour cela une inspection externe des deux calandres a été effectuée avec des prises d'épaisseurs, une analyse des vapeurs condensés de tête de colonne de distillation sous vide et un contrôle du circuit d'injection des inhibiteurs. Les résultats obtenus montrent une perte d'épaisseur importante dans le coté inférieure des calandres et un pH assez bas des produits condensés avec présence de chlorure et de fer. Ces résultats sont expliqués par l'absence d'injection des inhibiteurs ce qui a laissé la surface du métal en contact avec l'eau condensée contenant du HCl et de CO₂. Pour éviter la corrosion, l'utilisation des inhibiteurs est obligatoire dans ces conditions. L'utilisation des matériaux résistants ou de revêtement organique est une alternative de protection.

Mots Clés : distillation sous vide, échangeurs de chaleurs, condenseurs, corrosion, inspection, protection contre la corrosion, inhibiteur de corrosion.

Abstract

This work, entitled determination of the causes and remedies of corrosion of the E14 A exchanger shell, deals with the corrosion problem suffered by the two exchanger shells in order to find solutions to protect them. These shells, made of SB 42Gr60 steel, function as condensers in the vacuum distillation unit of the Arzew refinery. For this, an external inspection of the two shells was carried out with thickness measurements, an analysis of the condensed vapors from the top of the vacuum distillation column and a control of the inhibitor injection circuit. The results obtained show a significant loss of thickness in the lower side of the shells and a fairly low pH of the condensed products with the presence of chloride and iron. These results are explained by the absence of injection of inhibitors which left the surface of the metal in contact with the condensed water containing HCl and CO₂. To avoid corrosion, the use of inhibitors is mandatory in these conditions. The use of resistant materials or organic coating is an alternative for protection.

Keywords:

vacuum distillation, heat exchangers, condensers, corrosion, inspection, corrosion protection, corrosion inhibitor.

Liste d'abréviations

- IAP** : Institut Algérien du Pétrole.
- RA1Z** : La raffinerie d'Arzew.
- RA1G** : Raffinerie d'Alger.
- RA1k et RA2k** : Raffinerie de Skikda
- RA1D** : Raffinerie d'Adrar.
- RA1HM** : Raffinerie Hassi Messaoud
- BHM** : Brut de Hassi Messoud.
- BRA**: Brut Réduit Atmosphérique.
- BRI** : Brut Réduit Importé.
- HTS** : Haute Teneur en Soufre.
- BTS** : Basse Teneur en Soufre.
- Tep** : Tonnes équivalent pétrole.
- JGC**: Japan Gasoline Corporation.
- GIR**: Groupe d'Intervention de réserve.
- GNL** : Gaz Naturel Liquéfié
- GPL** : Gaz du Pétrole Liquéfié.
- RDC**: Rotatif Disc Column.
- SPO**: Spindle Oil.
- MVO**: Mi-Viscous Oil.
- VO**: Viscous Oil.
- VGO**: Viscous Gas Oil.
- SAE**: Society of Automotive Engineers.
- RSV**: Résidus sous vide.
- LSRN**: Light Straight Run Naphta.
- HSRN**: Heavy Straight Run Naphta.
- CND**: Contrôle Non Destructif.

API: American Petroleum Institute.

ISO: [International Organization for Standardization](#)

ASME: American Society of Mechanical engineers.

AWS: American welding society.

NACE: National Association of Corrosion Engineers.

TEMA: Tubular Exchanger Manufacturers Association.

DCS: distributed control system.

DIN: Deutsches Institut für Normung.

ASTM: American Society for Testing and Materials.

PNB: Produit National Brut.

MAWP: Maximum Allowable Working Pressure.

MPa: Le mégapascal.

Tableau IV-1 Composition chimique de l'acier SB 42 Gr60.....	66
Tableau IV-2 Propriétés mécaniques de l'acier SB 42 Gr60.....	66
Tableau IV-3 Equivalence normative de l'acier SB 42 Gr60.....	67
Tableau IV-4 paramètres de services de E14 A.....	67
Tableau IV-5 les valeurs des prises d'épaisseur de la calandre E14 A.....	68

Figure I-1 Vue par satellite du Complexe RA1Z.....	4
Figure II-1 Classification des échangeurs à chaleurs.....	13
Figure II-2 Echangeur de chaleur à double tube à co-courant.....	15
Figure II-3 Evolution qualitative des températures dans un échangeur tubulaireco-courant.....	15
Figure II-4 Echangeur de chaleur à double tube à co-courant.....	15
Figure II-5 Evolution qualitative des températures dans un échangeur tubulairecontre-courant.....	16
Figure II-6 Ecoulements croisés.....	16
Figure II-7 La distribution des températures à l'entrée et à la sortie des deuxfluides à écoulement croisés.....	16
Figure II-8 Echangeur à plaques.....	17
Figure II-9 Echangeurs à plaque spirale.....	18
Figure II-10 Tubes d'échangeurs à ailettes transversales / longitudinales.....	18
Figure II-11 Echangeur à plaques à ailettes.....	18
Figure II-12 Echangeur tubulaire à double tube.....	19
Figure II-13 Echangeur tubulaire spirale.....	20
Figure II-14 Principe de circulation des fluides dans les échangeurs.....	21
Figure II-15 Classification TEMA des échangeurs à faisceau et calandre.....	23
Figure II-16 Type de boîte de distribution, de calandre et de tête flottante d'un échangeur AJS.....	24
Figure II-17 Pas de tubes.....	25
Figure II-18 Anneau de test hydrostatique.....	29
Figure II-19 Encrassement des tubes.....	31
Figure III-1 Corrosion à haute température : réaction entre le métal et l'oxygène en présence d'une couche d'oxyde ayant une conductivité ionique et électronique.....	40
Figure III-2 La variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration en O2 dissous.....	40
Figure III-3 a. Effet de l'O2 sur la corrosion à des températures différentes.....	41
Figure III-4 Courbes montrent l'influence de l'eau aérée sur la corrosion du fer.....	41
Figure III-5 Courbe de Pourbaix.....	42
Figure III-6 Influence du NaCl sur la corrosion du fer.....	44
Figure III-7 Corrosion généralisée (uniforme).....	46
Figure III-8 Corrosion localisée.....	47
Figure III-9 Mécanisme de la corrosion caverneuse.....	48
Figure III-10 Mécanisme de la corrosion par piquûre.....	50
Figure III-11 Mécanisme de la corrosion sous contraintes.....	52
Figure III-12 Corrosion par l'écoulement.....	53
Figure III-13 Protection anodique d'un réacteur chimique.....	57
Figure III-14 Schéma de protection cathodique d'un réservoir par "courant imposé".....	58

Figure III-15 Diagramme d'Evans schématique montrant le phénomène deprotection cathodique de M par M'	58
Figure III-16 Classification des inhibiteurs de corrosion.....	59
Figure IV-1 Patches de réparations sur les calandres E14 A.....	68
Figure IV-2 points de mesures d'épaisseur	68
Figure IV-3 zones de fortes dégradations	70

ANNEXE A : PID DE L'UNITE 21 DISTILLATION SOUS VIDE.....	76
ANNEXE B : FICHE TECHNIQUE DE LA BELZONA 1521 HTS1	76

Introduction générale

L'énergie thermique est un élément essentiel dans l'industrie pétrolière, les opérations d'extraction, de traitement, de transport, de raffinage et de stockage du pétrole et de ces dérivés nécessitent une énergie thermique importante. La production continue de cette énergie est très coûteuse d'où la grande importance de la récupération de la chaleur pour les industriels.

Les échangeurs de chaleurs sont aujourd'hui des équipements stratégiques non seulement dans l'industrie pétrolière mais pour tous les domaines industriels. Ces équipements sont utilisés dans la chimie, la pétrochimie, la sidérurgie, l'agroalimentaire, production d'énergie et bien beaucoup d'autres secteurs. Néanmoins, leur exploitation dans les différents procédés, notamment dans le secteur des hydrocarbures, peut rencontrer beaucoup de problèmes qui nuisent au bon fonctionnement tel que la corrosion le fait.

En effet, les coûts de la corrosion représentant trois à quatre pour-cent du produit national brut. La corrosion n'est pas seulement une source de gaspillage de matières premières et d'énergie, mais elle peut aussi, provoquer des accidents aux conséquences graves et dans certains cas, contribuer à la pollution de l'environnement naturel.

L'importance de l'étude de la corrosion est double. La première importance est économique, elle concerne la réduction des pertes directes et indirectes de ce phénomène. La seconde est la conservation appliquée aux matériels utilisés.

C'est dans le cadre de minimiser les pertes économiques causées par le phénomène de corrosion sur les échangeurs de chaleurs que nous avons abordé ce travail. Le but de cette étude est de déterminer les causes de corrosion d'un condenseur de l'unité de distillation sous vide dans la raffinerie d'Arzew et de proposer des solutions pour y résoudre.

Le présent travail est subdivisé en deux parties : théorique et expérimentale. La première partie contient trois chapitres qui traitent successivement une présentation du complexe RA1Z, des généralités sur les échangeurs et des généralités sur la corrosion. La deuxième partie traite les méthodes utilisées dans cette étude, les résultats et leur discussion et les recommandations.

Chapitre I PRESENTATION DU COMPLEXE RA1Z

1.Introduction

Les hydrocarbures restent la source d'énergie la plus utilisée pour le bon fonctionnement de l'économie mondiale et ils continuent à jouer ce rôle stratégique, aussi longtemps que l'homme n'aura pas trouvé d'autres sources d'énergie qui pourront remplir ce rôle avec plus de rentabilité et d'efficacité.

Le raffinage est un maillon et non des moindres de l'industrie des hydrocarbures de par ses produits vitaux destinés à alimenter les différents secteurs importants pour l'économie du pays.

1.1. Description de la société SONATRACH

SONATRACH est une société fondée en 1963 qui œuvre principalement dans l'exploration, la production, le transport terrestre/maritime, le traitement des produits pétroliers, la commercialisation et la participation dans le domaine des hydrocarbures liquides et gazeux.

SONATRACH est la première entreprise du continent africain. Elle est classée 12^{ème} parmi les compagnies pétrolières mondiales, 2^{ème} exportateur de GNL et de GPL et 3^{ème} exportateur de gaz naturel. Sa production globale (tous produits confondus) est d'environ 160 millions de Tep (tonnes équivalent pétrole) en 2012. Ses activités constituent environ 40% du PNB (produit nationale brut) de l'Algérie. La société SONATRACH dans son ensemble a une longue expérience dans le raffinage du pétrole depuis plus de 50 ans.

La division raffinage traite dans ses six (6) raffineries situées au Nord et au Sud de l'Algérie 27 millions de tonnes de pétrole brut dont 05 millions de tonnes de condensat par an. La plus grande capacité de raffinage se situe au Nord du pays avec les raffineries de, **Arzew**, Alger et de Skikda.

1.2.Raffinerie d'Arzew RA1Z

Situé au Nord-Ouest de l'Algérie dans la wilaya d'Oran, la raffinerie d'Arzew, dénommée RA1Z est l'une des six raffineries que possède le groupe SONATRACH et qui sont respectivement comme suit : Raffinerie d'Arzew (RA1Z), Raffinerie d'Alger (RA1G) et deux Raffinerie de Skikda (RA1k et RA2k) et Raffinerie d'Adrar (RA1D) et Raffinerie de Hassi Messaoud (RA1HM).

La raffinerie d'Arzew, est l'un des unités les plus productives participant au développement du pays, étant donné que le traitement et la transformation locale des richesses de notre sous-sol apparaissent plus rentables que leur exportation à l'état brut.

La raffinerie d'Arzew a été conçue pour traiter le pétrole brut de HASSI MESSAOUD (BHM) ainsi que le brut réduit importé (BRI) afin de satisfaire les besoins de consommation en carburants, lubrifiants et bitumes du marché national. Elle traite environ 3.8 millions de tonnes par an de pétrole brut saharien et 279000 de tonnes de brut réduit importé (BRI) pour obtenir une gamme de produits très variés, à savoir :

- Carburants : GPL, Essence normal, Essence super, Gas-oil, Kérosène, Naphta, Fioul BTS, Fioul HTS.
- Lubrifiants : Huiles finies, Huiles de bases, Graisses, Paraffines.
- Bitumes : Bitume routier, Bitume oxydé.

La construction du complexe qui s'étend sur une surface de 170 hectares a été confiée à la société japonaise JGC (Japon Gazoline Corporation) dès l'année 1970.

Le démarrage des unités a été lancé à partir du mois de juillet 1972 par les utilités et l'ensemble des unités de la raffinerie était en service en mars 1973.

Pour répondre à la demande du marché des bitumes, la capacité des unités de bitume routier et oxydé fut augmentée respectivement de 6500 T/A, 12 000 T/A et 50000T/A jusqu'à arriver à 200 000 T/A. Les travaux ont débutés en 1975 et se sont achevés en 1977.

En 1978, suite aux besoins importants de lubrifiants, la réalisation d'un ensemble intégré de production de 120 000 T/A d'huile de base fut lancer, cet ensemble comprend des unités d'utilités - d'huile de base – de graisse - paraffine - mélange et conditionnement - réception et expédition d'huile de base.

La construction de cet ensemble a été confiée à un consortium européen comprenant des entreprises Allemande, Française et Autrichienne.

Les capacités annuelles de production des différentes unités sont :Propane : 15 000T

Gazole : 980 000 T

Butane : 70 000T

Graisses : 7000 T Essence super : 70 000 T Lubrifiant : 160 000 T

Essence normal : 490 000 T Bitumes routiers : 120 000 T

Naphta : 160 000 T Bitumes oxydés : 20 000 T

Kérosène : 120 000 T



Figure I-1 Vue par satellite du Complexe RA1Z

Le fonctionnement optimal des installations de production et annexes a nécessité la mise en place de compétences organisationnelles dotées de toutes les ressources nécessaires.

La raffinerie est structurée en fonctions spécialisées et complémentaires de :

- Fonction Production
- Fonction Développement
- Fonction Maintenance
- Fonction Technique
- Fonction Sécurité
- Fonction Commercialisation
- Fonction Approvisionnement
- Fonction Finance
- Fonction Administration
- Fonction Moyens Généraux
- Fonction Ressources Humains
- Fonction Organisation

Ainsi, la fonction Production assure l'exploitation en continu des unités de production et des installations auxiliaires, conformément aux normes et objectifs assignés par la Direction.

Le personnel affecté au département production évolue, en majorité, en système de quart.

Les activités de contrôle et de pilotage de la production ainsi que la mise en œuvre des programmes de ventes sont assurées par la structure Commercialisation.

Les unités font l'objet d'un entretien préventif et curatif qui nécessite un volume important de travail.

Le personnel de la fonction Maintenance, auquel échoit cette mission, est réparti en différents corps de métiers :

- Planning & méthodes;
- Mécanique industrielle;
- Instrumentation;
- Electricité;
- Chaudronnerie;
- Suivi & contrôle;
- Garage.

La fonction Maintenance est complétée d'abord par l'apport du département Technique qui exerce le contrôle normatif des équipements, des processus et des produits d'une part, et réalise les études visant l'amélioration technique et économique des performances de la raffinerie, d'autre part. Le processus de maintenance de la raffinerie est géré par un logiciel informatique appelé GATIOR qui représente un outil efficace de communication, de coordination et de contrôle entre les services de maintenance, de production, d'inspection et d'approvisionnement. Toutes les opérations de maintenance doivent obligatoirement être communiquées et planifiées par ce système sauf les cas de réparation urgents.

La fonction Approvisionnements veille à la disponibilité des matériels, matériaux, de la pièce de rechange pour les travaux de maintenance ainsi que les produits chimiques et additifs pour l'exploitant.

Au sein de la raffinerie, toutes les opérations se déroulent selon des systèmes et des règles rigoureuses d'hygiène et de sécurité.

La fonction, Sécurité, a pour mission essentielle d'assurer la sauvegarde du patrimoine et des hommes, et veille en continu à la mise en œuvre des plans de sécurité et contrôle.

Le personnel en poste est formé aux méthodes d'interventions et/ou de sécurité préventive. En matière d'Organisation, tous les processus de travail, toutes fonctions confondues sont formalisées et automatisés quand il est jugé utile.

Les systèmes d'informations mis en place ou projetés devront permettre une meilleure communication et une décision rapide.

Au plan du management, la raffinerie projette d'adapter son système de management aux exigences de la norme ISO 9001/2015.

La conduite du projet échoit à cette structure :

La fonction Finances parachève la dynamique organisationnelle induite par les approches de contrôle du technique, de la Sécurité et de l'Organisation par la tenue de la comptabilité, la planification et la gestion du mouvement des fonds d'une part et le contrôle des coûts d'autre part. Les personnels de la raffinerie grâce à l'action conjuguée des fonctions:

Administration, Ressources Humaines et Moyens Généraux, bénéficient de :

- Une gestion administrative en harmonie avec les textes et conventions ainsi que les diverses prestations sociales et culturelles.
- Une formation et une gestion des carrières.
- Des prestations de transport, de restauration, d'économat, de télécommunications, de relations publiques, de production, d'entretien et de logement.

Ces actions trouvent un terrain d'exercice favorable grâce à la disponibilité d'une infrastructure adéquate:

- Des ateliers;
- Un centre de formation;
- Un amphithéâtre;
- Un centre médico-social;
- Deux centres de vie;
- Des infrastructures sportives.

Enfin la raffinerie a souscrit à un vaste programme de modernisation de ses installations et de son management.

Au plan technologique, la mise en place du DCS et la modernisation des installations sont inscrits comme priorités pour répondre aux exigences de qualité et de rentabilité.

1.3.Département Inspection

Le département d'inspection, qui fait partie de la sous-direction technique, et l'un des départements clé dans la raffinerie. La direction du groupe Sonatrach a commencé, récemment, à donner une grande importance à l'inspection parce qu'elle représente le garant de l'entretien des équipements, de la qualité des produits et essentiellement de la sécurité du personnel et du patrimoine. Les inspecteurs sont les yeux de la direction.

Le département d'inspection se divise en :

1.3.1.Service d'inspection des équipements statiques

Prend en charge l'inspection de tous les équipements statiques, leur entretien, tests et études selon les codes et les normes internationales.

1.3.2.Service d'inspection des machines tournantes

Surveille la bonne marche et installation des équipements mécaniques tels que les pompes et les compresseurs et s'assure de respecter les normes dans le fonctionnement et l'entretien de ces équipements.

1.3.3.Service d'inspection des équipements de surveillance et de mesure

Assure le bon fonctionnement et étalonnage de l'instrumentation de la raffinerie et faire le suivi et les tests sur ces équipements selon la réglementation.

Le département est doté d'un laboratoire de métallurgie équipé de tous le matériel nécessaire aux inspecteurs pour leur faciliter le travail.

Les principaux équipements statiques dans la raffinerie :

- **Les fours** : servent à chauffer les produits, peuvent être cylindrique ou à cabine avec capacités variés.
- **Les colonnes** : dans lesquelles se fait la séparation des produits par différence de point d'ébullition, se trouvent dans la raffinerie en trois types selon le procès : atmosphérique, sous vide et à disque rotatif.
- **Les réacteurs** : servent à la réalisation, l'optimisation et l'accélération des réactions chimiques.
- **Les ballons** : pour la séparation des fluides par décantation, on les trouve verticaux ou horizontaux, bi-phasiques ou tri-phasiques.

- **Les aéroréfrigérants** : utilisés pour le refroidissement d'un produit par la ventilation d'air.
- **Les échangeurs de chaleurs** : utilisés soit pour le chauffage ou pour le refroidissement selon le procès, ils se trouvent en plusieurs types, formes etcapacit s.
- **Les bacs de stockage** : servent à stocker les produits et se trouvent également en plusieurs types et capacité.
- **Les sphères** : servent à stocker les gaz, leurs capacités se diff rent.
- **Les chaudières** : servent à la production de la vapeur d'eau à des pressions différentes, on les trouve dans les utilités en plusieurs types.
- **Les évaporateurs** : se trouvent également dans les zones d'utilités, ils servent à produire de l'eau distillé.

1.4.Généralités sur l'unité U21

1.4.1But de l'installation

L'unité de distillation sous vide section 21 Arzew 2 est destinée à préparer les distillats qui seront transformés en huile de base. La charge de l'unité est du BRA de la zone 7.

1.4.2.Capacité de l'unité

L'unité est prévue pour fonctionner 333J/an, elle est calculée pour traiter 1033T/Jour .

1.4.3.Description de l'unité

Cette unité comprend:

- une colonne de distillation sous vide
- 3 strippers permettant de produire simultanément SPO, SAE 10, SAE 30
- un four sous vide
- un système de vide (J.101) et (J.102), (D 110), (E 14) etc...
- les facilités nécessaires à la préchauffe de la charge et au refroidissement des produits
- un système de génération de vapeur BP
- une boucle de circulation d'eau tempérée

1.4.4.Circuits principaux du procès

- **Préchauffe de la charge**

Le brut réduit alimente l'unité à partir du bac de stockage est préchauffé par échange de chaleur, reflux circulant principal, SAE 10, Slop cut lourd, SAE 30 et RSV.

Ce brut est pompé par une pompe AB après dans un filtre, il est refoulé vers les échangeurs A et B où il reçoit la chaleur de reflux circulant principal. Il passe ensuite à travers un autre échangeur A et B où il change une première fois la chaleur avec le RSV, puis à travers d'autres échangeurs, il échange successivement sa chaleur avec les distillats SAE 10, Slop cut lourd et SAE 30.

Finalement la charge échange une seconde fois la chaleur avec le RSV à travers d'autres échangeurs. On peut constater que le RSV est utilisé deux fois que les distillats SPO S/cut/légerayant peu de chaleur à céder.

- **Chauffe de la charge**

La température requise pour la distillation est obtenue dans un four où la charge est partiellement vaporisée.

Le débit est réparti en deux passes à l'entrée du four, cela permet le bon contact avec la chaleur. De la vapeur est injecté dans les tubes avec la charge dans la zone de radiation de façon à limiter le cokage. La chaleur de la cheminée du four sert également à surchauffer la vapeur BP utilisée dans l'utilité comme vapeur stripping.

- **Colonne de distillation**

La colonne de distillation sous vide contient 32 plateaux de fractionnement et deux plateaux de soutirage. Ces plateaux sont des accumulateurs à cheminées qui sont installés immédiatement au-dessous du plateau n ° 8 et du plateau n ° 30.

- **Système de vide**

Le vide est maintenu dans l'unité au moyen du pré-condenseur E14 A, de deux groupes d'éjecteurs, J.101 ABC et J.102 ABC et leurs condenseurs 123, E124. Les incondensables sont brûlés dans un bruleur spécial du four après passage dans un ballon ou vers Atm après passage qui assure une garde hydraulique. L'eau et les condensats s'écoulent dans un puits barométrique D110 où le PH est contrôlé par NH3 et de là vers le ballon enterré D101 où aura lieu la séparation.

par décantation entre l'eau et les hydrocarbures. L'eau acide reprise par une pompe est envoyée vers la section des traitements d'eau acide.

1.5. Les influences de température, PM, injection d'ammoniac, sans injection d'Ammoniac

1.5.1. Influence de la température sur la vitesse de corrosion

En général, la température a un effet important sur les phénomènes de corrosion : la vitesse de corrosion augmente lorsque la température augmente, et cette augmentation de température induit, de fait, des changements sur l'action des inhibiteurs. Le mécanisme d'inhibition est amélioré partiellement aux températures élevées.

Afin de connaître l'influence de la température sur l'évolution de la vitesse de corrosion, le pouvoir inhibiteur et le taux de recouvrement (Θ) des composés étudiés, nous avons effectué une étude dans l'intervalle de température 60 à 100°C à l'aide des mesures gravimétriques.

Θ est calculé par la relation suivante :

$$V'_{corr} = (1 - \Theta) V_{corr} + V_{sat}$$

Le réarrangement de cette équation donne :

$$\Theta = \frac{V_{corr} - V'_{corr}}{V_{corr} - V_{sat}}$$

Où V_{corr} , V'_{corr} et V_{sat} sont les valeurs de la vitesse de corrosion de l'acier respectivement sans et avec addition de l'inhibiteur et quand la surface est entièrement couverte, comme $V_{corr} \gg V_{sat}$ donc:

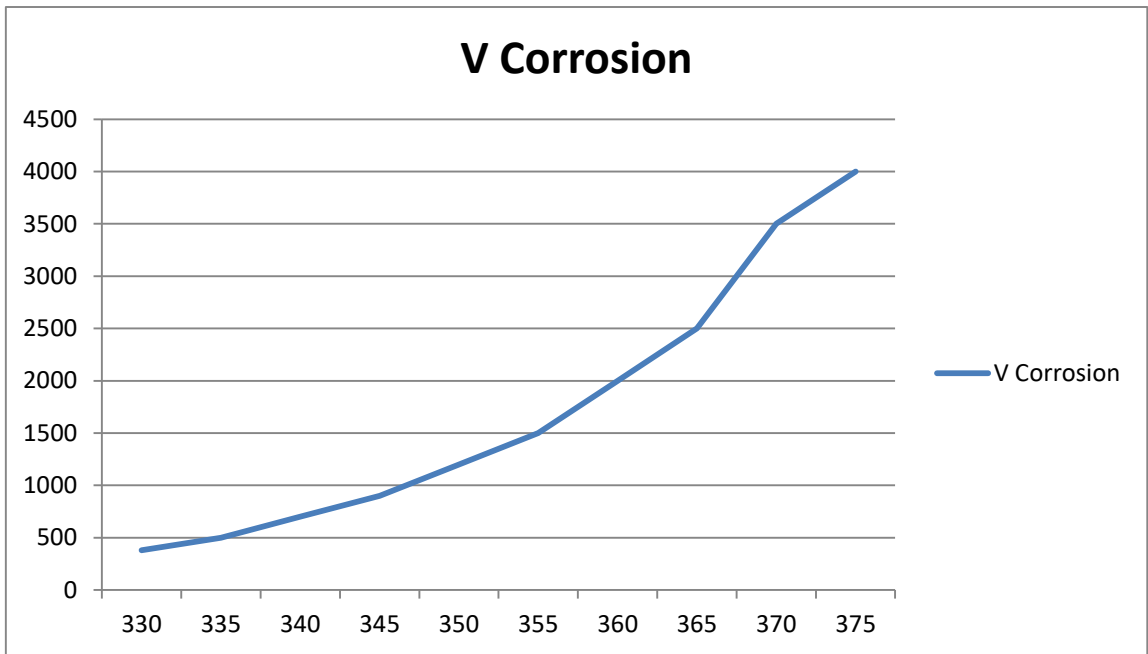
$$\Theta = \frac{V_{corr} - V'_{corr}}{V_{corr}}$$

$$V_{corr} = A e^{-\left(\frac{G}{RT}\right)}$$

$$N_{corr} = 10^6 e^{-\left(\frac{60000}{8.314 \cdot 333}\right)} = 3.87 \cdot 10^{-4} \cdot 10^6 = 387.2$$

$$(60+273)=333$$

T° K	V Corrosion
333	387.2
343	728.4
353	1322.1
363	2322
373	3956.7



Chapitre II GENERALITES SUR LES ECHANGEURS DECHALEURS

2.Introduction

La conservation, la conversion et la récupération de l'énergie thermique, utilisée dans les différents procédés industriels, sont devenues de nos jours parmi les objectifs principaux des producteurs pour des causes économiques et environnementaux d'où l'importance des échangeurs thermiques ou échangeurs de chaleurs.

Environ 90% de l'énergie thermique utilisée dans ces industries transite au moins une fois, par un échangeur de chaleur. En effet, les échangeurs de chaleurs sont aujourd'hui utilisés dans tous les secteurs de l'industrie (chimie, pétrochimie, sidérurgie, agroalimentaire, production d'énergie), du transport (automobile, aéronautique), et aussi dans le secteur résidentiel et tertiaire (chauffage, climatisation). Cela revient à la très grande variété de conception qui leur en permet d'assurer plusieurs rôles et fonctions dans la chaîne de production].

2.1.Définition

Un échangeur de chaleur est un dispositif utilisé pour le transfert de l'énergie thermique entre deux fluides ou plus. Il permet des échanges de chaleur entre deux liquides, entre deux gaz ou entre un gaz et un liquide. En cas de transfert de chaleur accompagné de changement de phase, l'échangeur thermique peut assurer une fonction d'évaporation ou de condensation. Il peut être intégré dans des équipements destinés aussi bien au refroidissement qu'au réchauffement.

2.2.Critères de classement des échangeurs de chaleurs

Les échangeurs de chaleurs sont classifiés selon plusieurs critères ce qui en résulte une très grande variété de choix pour les utilisateurs.

2.2.1.Classification selon le mode de transfert thermique

Les échangeurs de chaleur sont classés en deux types:

À contact direct : l'échange thermique se produit entre deux fluides directement mélangés et qui atteignent la même température finale. Ces fluides peuvent être miscibles ou immiscibles, de mêmes phases ou de différentes phases.

À contact indirect : l'échange thermique entre les deux fluides se fait à travers une paroi ou une matrice quelconque, par exemple, la paroi d'un tube, d'un mur ou une ailette. C'est le mode le plus répandu dans l'industrie.

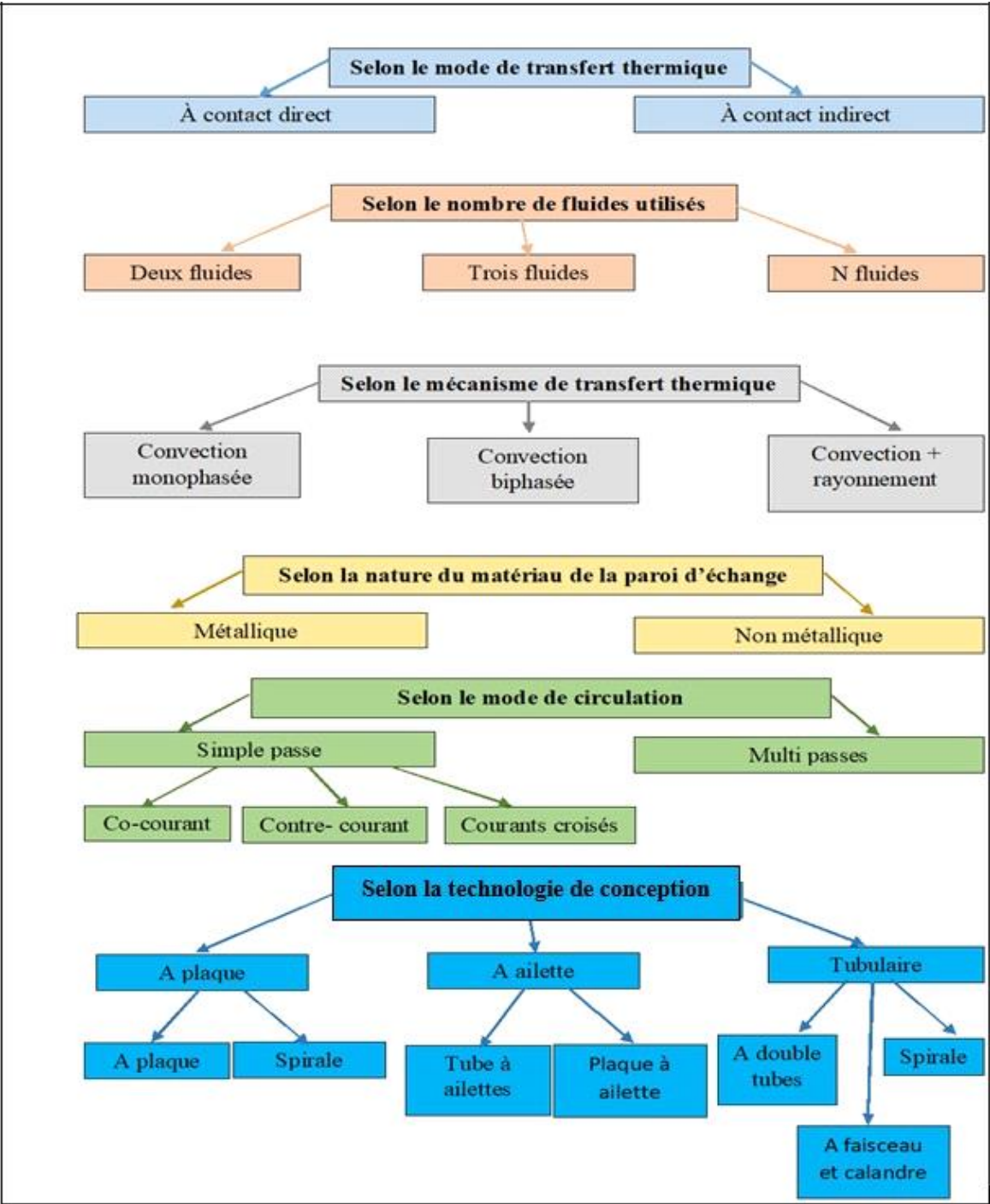


Figure II-1 Classification des échangeurs à chaleurs

2.2.2. Classification selon le nombre de fluides utilisés

La plupart des processus de chauffage, de refroidissement et de récupération de la chaleur implique le transfert de chaleur entre deux fluides, en conséquence les échangeurs de chaleur à deux fluides sont les plus utilisés.

Les échangeurs de chaleur à trois fluides sont généralement utilisés dans la cryogénie et dans quelques processus chimiques (système de séparation de l'air, liquéfaction et la purification de l'hydrogène, synthèse du gaz d'ammoniac). Des échangeurs de chaleur avec plusieurs fluides ont été utilisés dans quelque application des procédés chimiques.

2.2.3. Classification selon le mécanisme de transfert thermique

Les principaux mécanismes de transfert thermique entre deux fluides à travers une paroi sont : Convection monophasée (forcée ou libre), Convection biphasée (condensation ou évaporation, par convection forcée ou libre) et par convection et rayonnement combinés.

2.2.4. Classification selon la nature du matériau de la paroi d'échange

On retiendra deux types de paroi :

Les échangeurs métalliques en acier, cuivre, aluminium ou matériaux spéciaux : superalliages, métaux ou alliages réfractaires ; Les échangeurs non métalliques en plastique, céramique, graphite, verre, etc.

2.2.5. Classification selon le sens d'écoulement (mode de circulation)

- **Les échangeurs de chaleur à simple passe**
- **Écoulement des deux fluides parallèles (ou à co-courant)**

Les deux fluides entrent ensemble à une extrémité de l'échangeur, s'écoulent parallèlement dans la même direction, et sortent ensemble à l'autre extrémité. La Figure montre l'évolution qualitative de des températures des fluides le long d'un échangeur tubulaire à co-courants simple. La longueur de l'échangeur a été portée en abscisse et les températures sont repérées à l'aide d'indices « e » signifiant entrée et « s » sortie, « h » désignant le fluide chaud et « c » le fluide froid.



Figure II-2 Echangeur de chaleur à double tube à co-courant

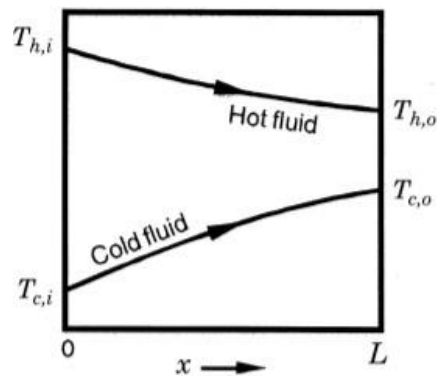


Figure II-3 Evolution qualitative des températures dans un échangeur tubulaire co-courant

- **Ecoulement des deux fluides parallèles et de sens contraire (ou à contre-courant)**

Les deux fluides s'écoulent parallèlement mais dans des directions opposantes, permettant un meilleur transfert de chaleur. La Figure montre l'évolution qualitative de des températures des fluides le long d'un échangeur tubulaire à contre-courants.

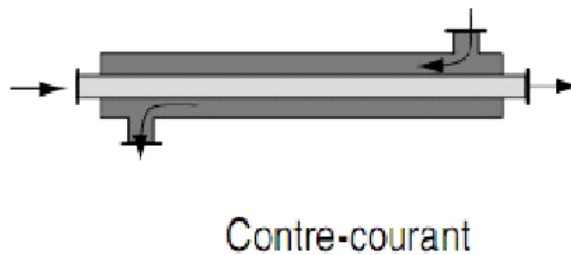


Figure II-4 Echangeur de chaleur à double tube à co-courant

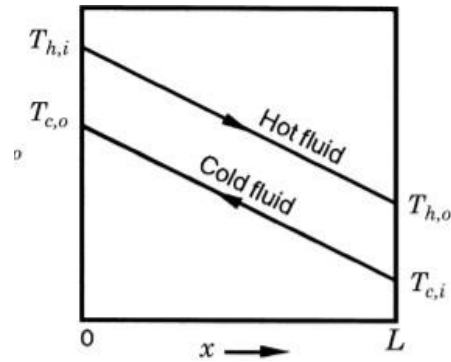


Figure II-5 Evolution qualitative des températures dans un échangeur tubulaire contre-courant.

- **Écoulement des deux fluides croisés**

Les deux fluides s'écoulent perpendiculairement l'un à l'autre. La figure montre la distribution des températures à l'entrée et à la sortie des deux fluides.

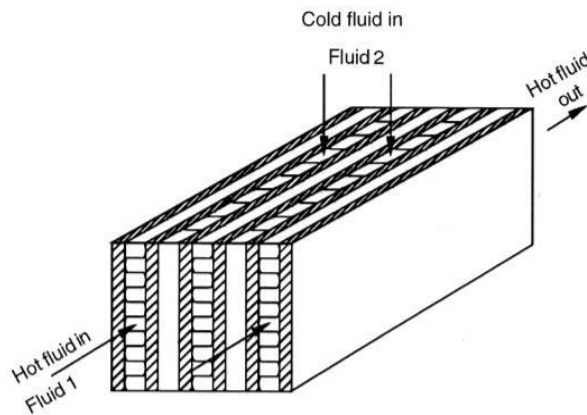


Figure II-6 Écoulements croisés.

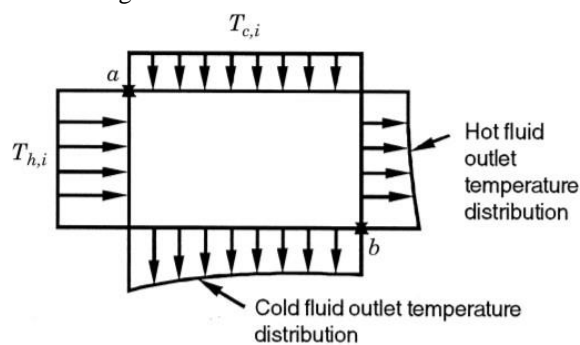


Figure II-7 La distribution des températures à l'entrée et à la sortie des deux fluides à écoulement croisés

- **Les échangeurs de chaleur à multi-passes**

Ce mode de circulation est le plus commun dans l'industrie. Une ou plusieurs passes parmi les simples passes sont mises en série, généralement en écoulement croisé, afin d'augmenter l'efficacité de l'échange thermique.

2.2.6. Classement selon la technologie de conception

- **Echangeurs de chaleurs à plaques**

Les échangeurs à plaques sont constitués de plusieurs plaques minces formées dont les alvéoles constituent les chemins empruntés par les fluides. Les plaques sont assemblées de façon que le fluide puisse circuler entre elles. La distribution des fluides entre les plaques est assurée par un jeu de joints de telle sorte que chacun des deux fluides soit envoyé alternativement entre deux espaces inter-plaques successifs.

Les échangeurs à plaques peuvent être classifiés selon la méthode d'assemblage des plaques : soudées, brasées ou à joints.

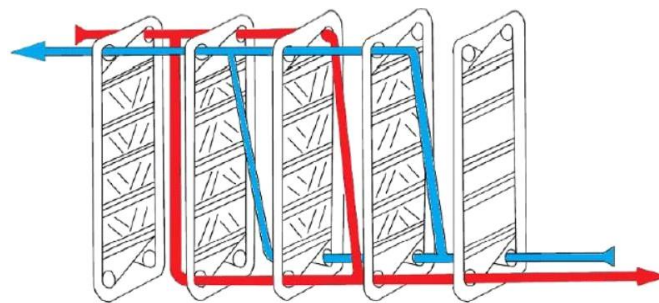


Figure II-8 Echangeur à plaques

- **Echangeurs à plaque spirale**

Un échangeur à spirales consiste en deux plaques de métal enroulées de manière hélicoïdale pour former une paire de canaux en spirale. Le diamètre de l'échangeur est relativement grand, avec une surface d'échange maximale d'environ 450 m² pour un diamètre de 3 m, ce qui le place dans la catégorie des échangeurs non-compacts.

Il est utilisable pour les liquides visqueux ou pour les mélanges liquide-solide et possède une capacité autonettoyante garantissant une impureté réduite par rapport à l'échangeur à faisceau tubulaire.

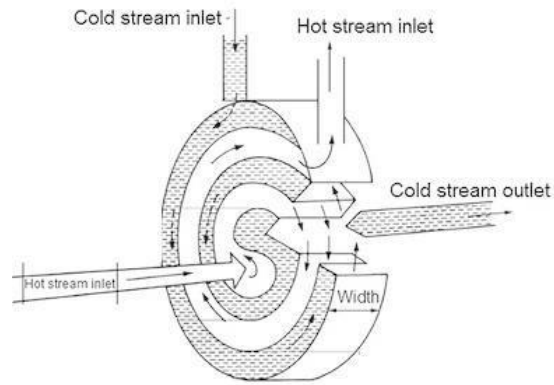


Figure II-9 Echangeurs à plaque spirale

- **Les échangeurs de chaleur à ailettes**

Les échangeurs tubulaires et à plaques conventionnels ont une efficacité d'échange thermique de 60% maximum. L'utilisation des ailettes dans ces échangeurs permet d'augmenter la surface du transfert de chaleur et donc la compacité de l'équipement. Cela améliore le coefficient de transfert de chaleur et les échangeurs à ailettes peuvent atteindre jusqu'à 98% d'efficacité dans quelques domaines.

Figure II-10 Tubes d'échangeurs à ailettes transversales / longitudinales

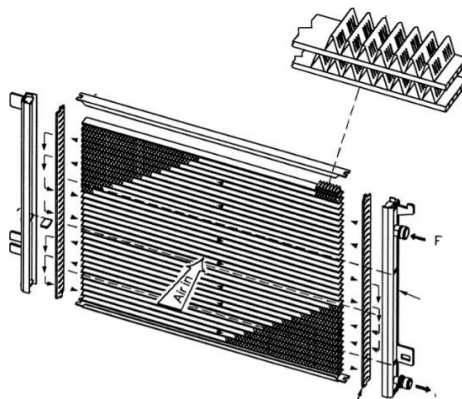


Figure II-11 Echangeur à plaques à ailettes

- **Echangeur de chaleur tubulaire**

Ces échangeurs sont généralement constitués de tubes circulaires, les tubes elliptiques et rectangulaires sont moins utilisés. La géométrie des échangeurs tubulaires peut être modifiée facilement en changeant le diamètre, la longueur et la disposition des tubes, ce qui leur donne

une flexibilité de conception considérable et peuvent ainsi assurer plusieurs fonctions à savoir : réchauffeurs, refroidisseurs, condenseurs, évaporateurs.....

Les échangeurs tubulaires peuvent être utilisés pour des pressions relativement élevés par rapport à l'environnement et pour des différences de pressions élevées entre les deux fluides ainsi que pour des températures élevées.

- **Echangeurs de chaleurs à double tubes**

Ces échangeurs sont constitués de deux tubes concentriques raccordés à leurs extrémités par des coudes. Les divers éléments sont tous assemblés par des raccords à démontage rapide, et le remplacement des tubes est possible. Les problèmes de dilatation thermique et d'étanchéité entre le tube intérieur et le tube extérieur sont résolus par l'utilisation de joint torique [3].

Un fluide circule dans le tube intérieur et le deuxième fluide circule entre les deux tubes. Un écoulement contre-courant est généralement utilisé pour une meilleure performance.

Ce type représente la configuration la plus simple d'un échangeur de chaleur ; il est utilisé dans des procédés nécessitant une faible capacité.

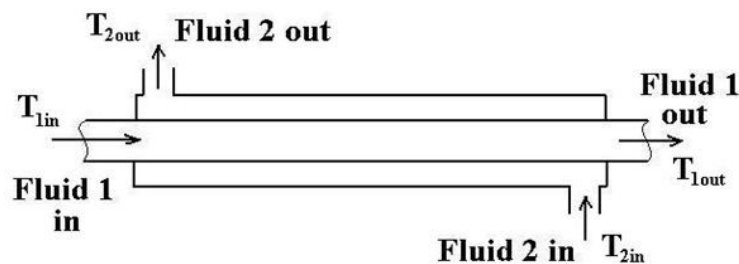


Figure II-12 Echangeur tubulaire à double tube

- **Echangeur de chaleurs tubulaires spirales**

Ces échangeurs sont constitués essentiellement d'une calandre extérieure et d'un assemblage de tubes en forme de spirales profilées. Ces tubes profilés sont encastrés de manière compacte dans la calandre, d'où une plus grande surface d'échange thermique. Le profilage des tubes et leur forme spiralée génèrent d'importantes turbulences du fluide, ce qui permet de réduire les encrassements. Etant assemblés, les tubes présentent une capacité d'extension optimale.

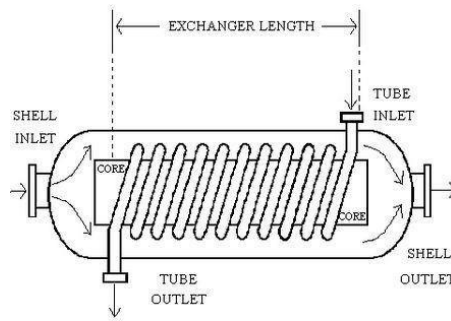


Figure II-13 Echangeur tubulaire spirale

- **Echangeurs tubulaires à faisceau et calandre**

Ce type d'échangeurs est le plus répandu dans les unités de transformations des industries chimiques et pétrochimiques. Un faisceau de tubes est situé à l'intérieur d'une calandre dans laquelle circule le deuxième fluide. Cette conception se retrouve également dans les condenseurs, les rebouilleurs et les fours multitubulaires.

Le faisceau est monté en deux plaques en communication avec des boîtes de distribution qui assurent la circulation du fluide à l'intérieur du faisceau en plusieurs passes. Le faisceau muni de chicanes est logé dans une calandre possédant des tubulures d'entrée et de sortie pour le deuxième fluide circulant à l'extérieur du faisceau tubulaire selon un chemin imposé par les chicanes.

Tous les éléments entrant dans la construction de ces échangeurs ont fait l'objet d'une normalisation, tant par la T.E.M.A. (Tubular Exchangers Manufacturer's Association) que l'A.S.M.E. (American Society of Mechanical Engineers) ou l'A.P.I. (American petroleum institute) [1].

La calandre est généralement réalisée en acier au carbone dont les brides portant les boîtes de distribution et le couvercle sont soudées. Les tubes du faisceau répondent à des spécifications très sévères. Le choix du matériau dépend de leur utilisation [1] :

- Acier au carbone pour usage courant.
- Laiton pour les appareils travaillant avec l'eau de mer.
- Aciers alliés pour les produits corrosifs à des températures élevées.
- Aluminium et cuivre pour les très basses températures.

2.3.Principe de circulation des fluides et technologie

Un des fluides circule dans un faisceau de tubes monté sur deux plaques tubulaires. Il est logé dans une calandre (Shell en anglais), munie de tubulures d'entrée et de sortie pour que le fluide circule à l'extérieur des tubes à l'aide des chicanes qui sont supportées par le faisceau. A chaque extrémité du faisceau sont fixées des boîtes de distribution qui assurent la circulation du fluide qui passe à l'intérieur des tubes. Le schéma de principe ci-dessous représente un échangeur pour lequel le fluide, qui passe côté tube, pénètre dans la boîte de distribution par la tubulure inférieure. Une plaque de séparation de passe, force son passage dans environ la moitié des tubes du faisceau.

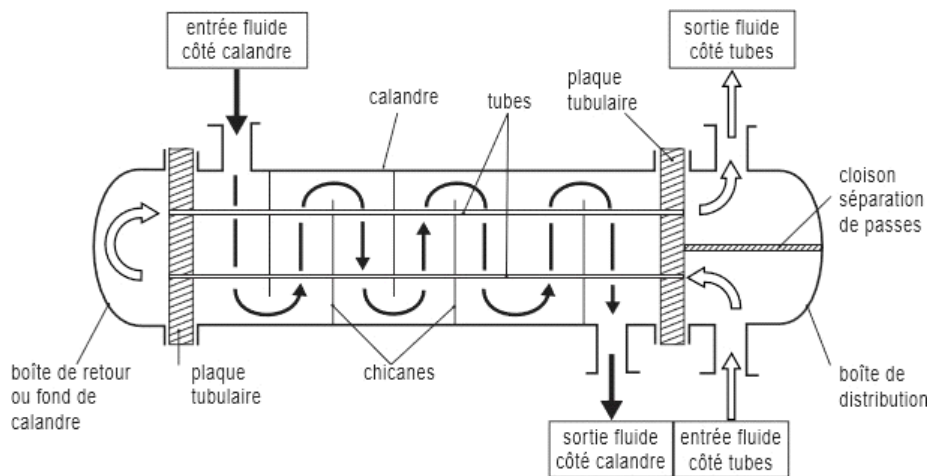


Figure II-14 Principe de circulation des fluides dans les échangeurs

À l'autre extrémité du faisceau, le fluide est dirigé par la boîte de retour dans les tubes au-dessus de la plaque de séparation de passe avant de sortir par la tubulure supérieure de la boîte de distribution. Le fluide parcourt donc deux fois le faisceau tubulaire d'où l'appellation : 2 passes côté tubes.

Côté calandre, le fluide se dirige d'une extrémité à l'autre, son cheminement étant allongé par des chicanes transversales qui le forcent à s'écouler perpendiculairement à l'axe des tubes. Ici, le fluide parcourt une seule fois la calandre, l'échangeur a donc une seule passe côté calandre. Un tel appareil est dit : deux passes tube - une passe calandre.

2.4. Différents types d'éléments

Les échangeurs tubulaires existant dans l'industrie sont très variés dans leur technologie bien que le principe reste toujours le même. Ainsi, tous les éléments entrant dans la constitution des échangeurs ont fait l'objet d'une normalisation publiée par le TEMA (Standards of Tubular Exchangers Manufacturers Association).

2.4.1. Le code TEMA

Le TEMA propose de construire un nombre limité de boîtes de distributions, de calandre et de fond de calandres. La combinaison des trois éléments pouvant réaliser un type d'échangeur. La première page du TEMA est représentée sur les figures suivantes. On remarque que le nombre de combinaisons est important malgré l'impossibilité de certaines. Il vient qu'un échangeur du type TEMA sera désigné par trois lettres représentant les trois éléments. La différence entre les types des éléments est due à :

- La forme des boîtes de distributions.
- L'installation de la circulation dans la calandre.
- La forme du fond de calandre.
- La méthode utilisée pour permettre au faisceau de se dilater dans la calandre.
- La pression de fonctionnement.

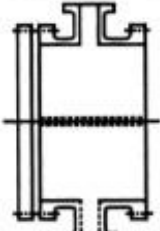
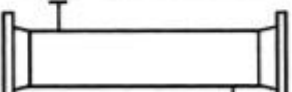

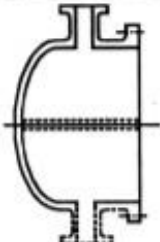
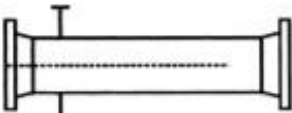
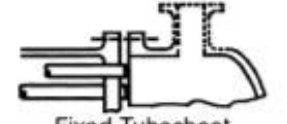
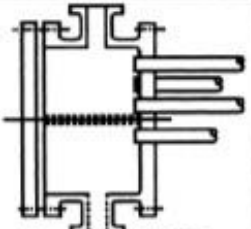
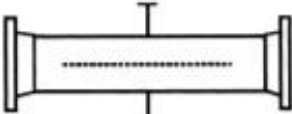
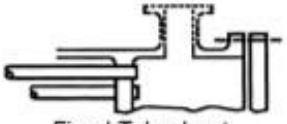
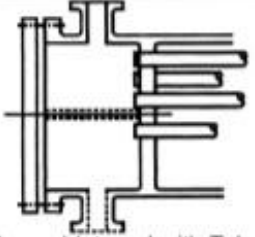

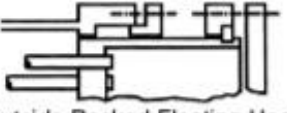
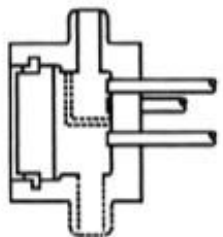
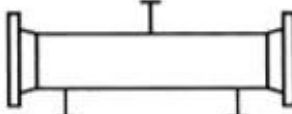

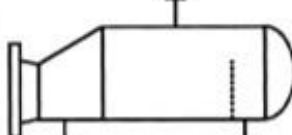
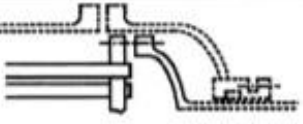
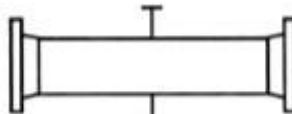
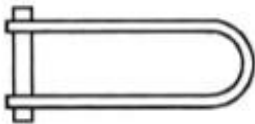

Front-End Stationary Head Types		Shell Types		Rear-End Head Types	
A	 <p>Channel and Removable Cover</p>	E	 <p>One-Pass Shell</p>	L	 <p>Fixed Tubesheet Like 'A' Stationary Head</p>
B	 <p>Bonnet (Integral Cover)</p>	F	 <p>Two-Pass Shell with Longitudinal Baffle</p>	M	 <p>Fixed Tubesheet Like 'B' Stationary Head</p>
C	 <p>Channel Integral with Tube-Sheet and Removable Cover</p>	G	 <p>Split Flow</p>	N	 <p>Fixed Tubesheet Like 'N' Stationary Head</p>
N	 <p>Channel Integral with Tube-Sheet and Removable Cover</p>	H	 <p>Double Split Flow</p>	P	 <p>Outside Packed Floating Head</p>
D	 <p>Special High-Pressure Closure</p>	J	 <p>Divided Flow</p>	S	 <p>Floating Head with Backing Device</p>
		K	 <p>Kettle Type Reboiler</p>	T	 <p>Pull-through Floating Head</p>
		X	 <p>Crossflow</p>	U	 <p>U-Tube Bundle</p>
				W	 <p>Externally Sealed Floating Tubesheet</p>

Figure II-15 Classification TEMA des échangeurs à faisceau et calandre

2.4.2. Echangeurs de chaleur de type AJS

Les échangeurs E14 A étudiés dans ce travail sont de type AJS selon le code TEMA où :

- A : boîte de distribution avec couvercle démontable. C'est l'organe qui distribue ou recueille le fluide aux extrémités des tubes. Cette boîte contient deux joints d'étanchéité boîte de distribution/couvercle et boîte de distribution/plaque tubulaire fixe.
- J : calandre à écoulement divisé. C'est l'enveloppe métallique entourant le faisceau tubulaire faite en acier au carbone. A chaque extrémité sont soudées des brides qui portent le couvercle et la boîte de distribution. Les tubulures d'entrée et de sortie sont soudées. Enfin, l'écoulement de la calandre est divisé en deux entrées de vapeur de tête de colonne, trois sorties de vapeur non condensé vers les éjecteurs et une sortie de l'eau condensé vers la jambe barométrique.
- S : tête flottante avec contre bride démontable. Le couvercle de la tête flottante (au lieu d'être boulonné directement sur la plaque tubulaire flottante comme dans les autres types) est boulonné sur une bague de support. Le couvercle sur la tête flottante a un diamètre supérieur à la calandre. Les deux extrémités de l'échangeur de chaleur doivent être démontées pour le nettoyage et la maintenance. Ce type est recommandé pour les fluides de processus non dangereux.

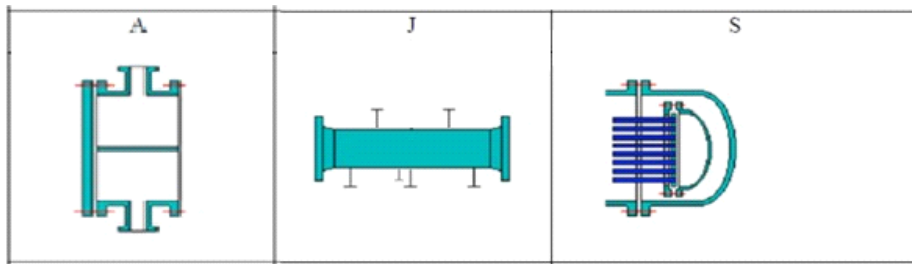


Figure II-16 Type de boîte de distribution, de calandre et de tête flottante d'un échangeur AJS

2.4.3. Plaques tubulaires

Ce sont des plaques percées supportant les tubes à leurs extrémités. Elles peuvent être en acier ordinaire, en acier spécial massif. Les tubes peuvent être fixés à la plaque tubulaire par dudgeonnage ou par soudure, quelquefois aussi par dudgeonnage allié à une soudure qui sert alors simplement à assurer l'étanchéité.

Les plaques tubulaires sont les parties délicates des échangeurs. Les interstices entre tubes et plaques sont des lieux privilégiés de corrosion. Par ailleurs, des dilatations différentielles excessives peuvent faire céder les dudgeonnages ou les soudures.

2.4.4. Le faisceau tubulaire

Le faisceau tubulaire est un ensemble de tubes, chicanes, plaque tubulaire, entretoises, des tirants et des chicanes. Les entretoises et les tirants sont nécessaires pour maintenir l'espace entre les chicanes. Le faisceau tubulaire est maintenu en un ensemble et les chicanes sont situées dans leurs positions correctes par un certain nombre des tirants et d'entretoises. Les tirants sont vissés dans la plaque tubulaire et accordent la longueur du faisceau jusqu'au dernier déflecteur, où ils sont fixés par des contre-écrous. Entre les chicanes, les tirants il y a les entretoises installées sur eux.

2.4.5. Les tubes

Les tubes de section circulaire sont exclusivement utilisés dans les échangeurs. Puisque le transfert de chaleur souhaité dans l'échangeur s'effectue à travers la surface du tube, le choix des variables géométriques du tube est important de point de vue de la performance. Les tubes doivent pouvoir supporter les éléments suivants : température et pression de fonctionnement des deux côtés, Contraintes thermiques et la nature corrosive des fluides.

Deux dispositions de tubes sont possibles : le pas triangulaire et le pas carré. La disposition en pas carré offre une plus grande facilité de nettoyage (toute la surface extérieure des tubes est accessible par un jet d'eau sous pression ou par un instrument de nettoyage). La disposition en pas triangulaire est plus compacte, donc plus économique.

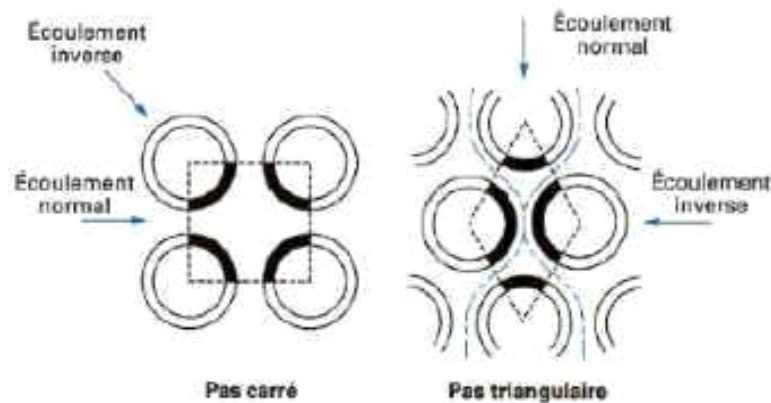


Figure II-17 Pas de tubes

2.4.6. Les chicanes

Les chicanes sont généralement utilisées sur le côté calandre pour supporter les tubes, pour maintenir l'espacement des tubes et pour diriger le fluide dans la calandre à travers le faisceau

tubulaire d'une manière spécifiée. Il existe plusieurs types de chicane, et peuvent être installés de différentes façons pour fournir le modèle de flux requis pour une application donnée.

Les chicanes sont soit normales, soit parallèles aux tubes. En conséquence, les chicanes peuvent être classées comme transversales ou longitudinales. Les chicanes transversales dirigent le fluide dans la calandre à peu près perpendiculairement aux tubes et augmentent la turbulence du fluide. La majorité des échangeurs tubulaire à calandre ont des chicanes transversales y compris l'échangeur E14 A.

2.4.7. Les déflecteurs d'entrée

Au niveau des buses d'entrée, il faut un certain type de protection contre les chocs pour éviter l'érosion et les vibrations des tubes, pour cela il y a les déflecteurs d'entrée.

2.5. Inspection des échangeurs de chaleur

Comme tout appareil à pression l'échangeur de chaleur nécessite des contrôles et des inspections régulières afin de vérifier son intégrité et sa performance.

En effet, un défaut de maintenance, une dégradation ou une mauvaise manipulation peuvent conduire à une fuite, une explosion, une implosion ou à la rupture d'éléments fragiles (joints...) qui auront pour effet des projections d'éclats à grande vitesse, des ondes de chocs, des fuites de liquide ou de gaz.

A la suite de tels accidents, les opérateurs se trouvant à proximité sont généralement victimes de blessures graves (traumatismes violents, coupures, brûlures...) Outre les risques liés à la pression, certains de ces appareils contenant des gaz peuvent présenter des risques associés qui dépendent de la nature du produit rejeté : intoxication, inflammation, explosion.

Les différentes dégradations peuvent aussi nuire au bon déroulement du processus de production et affecte la qualité des produits ce qui veut dire des pertes économiques.

L'inspection a pour but d'établir des plans d'inspection afin de prévenir et d'éviter tous accidents ou incidents pouvant surgir sur l'équipement en se référant à des lois, normes et codes spécifiques.

L'inspection des échangeurs de chaleurs se réfère à plusieurs normes à savoir :

Les codes de construction : la majorité des équipements dans la raffinerie d'Arzew son construits selon ASME section 8 division 1.

API 510 : l'inspection, l'évaluation, la réparation et la modification des appareils sous pression en service

API 571 : Mécanismes d'endommagement affectant les équipements statiques dans l'industrie duraffinage.

API 572 : les pratiques d'inspection des appareils sous pression. API 660 : échangeurs de chaleurs à faisceau et calandre.

- **Types d'inspection**

Selon l'API 510 il existe plusieurs types d'inspection à savoir :

- **Inspection externe**

Ce type d'inspection est effectué pour vérifier l'état général de la surface externe de l'équipement, du système d'isolation, des revêtements, des supports et l'alignement général de l'équipement. L'inspection consiste aussi à s'assurer de l'inexistence des fuites et des points chauds.

Une attention particulière doit être accordée aux différents joints de soudure afin de détecter d'éventuels fissures ou défauts.

Cet inspection est effectuée visuellement quand l'équipement est en service ou à l'arrêt et nécessite un éclairage adéquat.

- **L'inspection en service (on stream)**

C'est une inspection effectuée depuis l'extérieur de l'équipement pendant qu'il est en marche à l'aide des contrôles non destructifs. On stream inspection a pour but de s'assurer que l'équipement est intègre et peut être maintenu en service.

- **Inspection interne**

Consiste à contrôler l'état de la surface et des accessoires à l'intérieur de l'équipement à l'arrêt afin de révéler les anomalies que l'inspection en service ne peut détecter.

L'inspection interne d'un échangeur tubulaire s'effectue par le démantèlement des différentes parts pour inspection visuelle et non destructif ainsi que l'évaluation de l'encrassement et des dépôts.

- **Contrôle d'épaisseur**

Plusieurs mesures d'épaisseur sont effectuées sur les différents parts des équipements. Ces mesures sont utilisées pour estimer les taux de corrosion et la durée de vie restante.

Les prises d'épaisseur sont faites par Ultrason et peuvent être effectuées simultanément avec les autres types d'inspection.

- **Les intervalles d'inspection**

Pour s'assurer de l'intégrité des équipements l'API 510 à préciser l'intervalle d'inspection pour chaque type prenant en considération l'état de l'équipement.

Pour l'inspection interne et on stream ainsi que le contrôle d'épaisseur l'intervalle d'inspection est la plus courte durée entre 10 ans et la moitié de la durée de vie restante. Quand la durée de vie restante est moins de 4 ans, l'intervalle d'inspection devient la plus courte durée entre 2 ans et la durée de vie restante.

Pour l'inspection externe l'intervalle d'inspection est la plus courte durée entre 5 ans et l'intervalle d'inspection interne et/ou on stream.

- **Test de pression hydrostatique**

Le test de pression n'est pas considéré comme un test de routine, il est requis après une modification ou une réparation majeure. L'application du test est laissée à l'appréciation de l'inspecteur qui décide s'il est nécessaire ou non. Le test de pression est également appliqué selon les exigences de la réglementation.

La pression du test est déterminée à partir du code de construction de l'équipement pour déterminer la pression de service maximale permis (MAWP). Pour les équipements conçus selon ASME section VIII div1 la pression du test hydrostatique est :

- Pression de test en psig (MPa) = $1.5 \text{ MAWP} \times (\text{ST}/\text{SD})$, fait avant 1999.
- Pression de test en psig (MPa) = $1.3 \text{ MAWP} \times (\text{ST}/\text{SD})$, 1999 et après.

Où

MAWP est la pression de service maximale permise.

ST représente les contraintes permis à la température du test en ksi (MPa); SD représente les contraintes permis à la température de design en ksi (MPa).

Ce test a pour but de vérifier l'intégrité complète de l'équipement dans une pression plus élevée que la pression de service pour une sécurité total.

2.6.Procédure test hydrostatique d'une calandre (exemple)

Tous les équipements et la tuyauterie et éléments qui ne doivent pas être soumis à l'essai sous pression, doivent être équipés d'obturateurs ou débranchés des ensembles qui doivent être soumis à l'essai.

Avant d'appliquer la pression, toutes les conduites ou systèmes doivent être inspectés pour s'assurer que toutes les portions non soumises à l'essai sont isolés.

L'installation de l'anneau de test (anneau ring) avant et arrière avec les joints d'étanchéité et l'installation de la jauge de pression ; la calandre est ensuite remplie d'eau jusqu'à la pression d'essai. Il faut s'assurer que tous l'air à l'intérieur de l'équipement est chasé.

Les surfaces d'essais doivent être soumises à un éclairage d'environ 800 lux et la pression est maintenue pendant au moins 10min pour vérifier l'étanchéité de l'équipement.

En cas de l'existence de tubes fuyards, ces derniers peuvent être bouchés par une goupille conique ou remplacés par des tiges solides à la place des tubes. Le nombre des tubes bouchés ne doit pas dépasser 30%.



Figure II-18 Anneau de test hydrostatique

- **Test de pression pneumatique**

Ce test est effectué quand il s'avère impossible de faire un test hydrostatique l'équipement ne pas être séché complètement, et l'humidité ou / et l'eau endommagera l'équipement pendant le service, ou si l'équipement contient du réfractaire ou un revêtement qui ne supporte pas l'eau.

Le

$$P_T = 1.1 \times \text{MAWP} \times \left(\frac{S_T}{S_D} \right)$$

Où

MAWP est la pression de service maximale permise.

S_T représente les contraintes permis à la température du test en ksi (MPa);

S_D représente les contraintes permis à la température de design en ksi (MPa).

Dans la mesure du possible, l'essai pneumatique devrait être évité car la nature expansive d'un gaz pourrait maintenir la pression sur une fuite et la faire croître, créant ainsi une possibilité de rupture explosive pendant l'essai.

2.7.Principaux problèmes des échangeurs de chaleur

La mise en service et exploitation des échangeurs de chaleur dépendent de plusieurs facteurs, comme les matériaux de construction, les fluides en circulation, les températures d'échange, les pressions et vitesses des fluides dans les différentes parties de l'échangeur, le changement de phase, les états du surface des tubes, les interventions des opérateurs. Ainsi que les industriels sont les plus souvent confrontés aux phénomènes liés à l'encrassement, la corrosion et les vibrations. Ces phénomènes provoquent la dégradation des équipements et perturbe le processus de production et peut affecter la qualité des produits finals. Les modes de dégradation des équipements doit être connus par le personnel exploitant et de maintenance afin de prévoir la défaillance et d'éviter des situations de panique général.

Les problèmes existant généralement dans les échangeurs de chaleurs :

- **L'encrassement**

L'encrassement est défini comme la formation des dépôts indésirables sur les surfaces de transfert de chaleur. Ces dépôts entravent le transfert thermique, ce qui entraîne une chute de pression plus élevée. Les échangeurs de chaleur industriels, et spécialement dans les raffineries, fonctionnent rarement avec des liquides qui ne provoquent pas l'encrassement. La croissance des dépôts provoque une dégradation des performances thermodynamique de l'échangeur de chaleur avec le temps. L'encrassement affecte la consommation d'énergie des procédés industriels. Les couches d'encrassement aux surfaces intérieures et extérieures augmentent avec le temps pendant l'utilisation de l'échangeur. Ces dépôts ont une conductivité thermique plus faible que les fluides ou la paroi de conduction, d'où elles augmentent la résistance thermique globale.

L'encrassement réduit l'efficacité thermique des échangeurs de chaleur, ce qui affectera les processus de production ultérieurs. C'est un phénomène contre-productif.

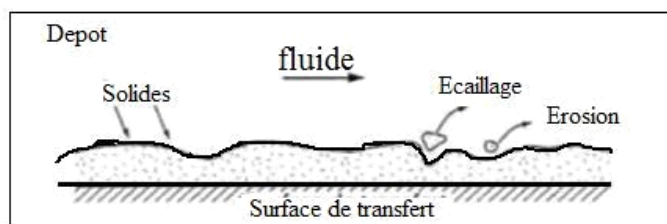


Figure II-19 Encrassement des tubes

Dans la plupart des applications, on sait que l'encrassement se produit malgré une bonne conception, un fonctionnement efficace et une bonne maintenance. Par conséquent, les échangeurs de chaleur et les équipements associés doivent être nettoyés. Le temps entre les opérations de nettoyage dépend de la gravité du problème d'encrassement. Dans certains cas, le nettoyage peut être effectué pendant les programmes de maintenance périodique, mais dans d'autres cas un nettoyage fréquent sera nécessaire.

Le nettoyage de l'encrassement peut être :

Chimique par circulation d'un produit nettoyant selon le type de dépôt ou par injection de la vapeur dans le circuit.

Mécanique par jet d'eau ou par brossage.

- **Les vibrations**

Les vibrations à l'intérieur d'un échangeur de chaleur peuvent provenir des défauts d'exploitation (débit élevé,..), défauts de conception (distance entre chicanes), dégradation des chicanes ou détachement du déflecteur. Ces vibrations provoquent la fatigue des tubes et des défauts de dudgeonnage ce qui nuit au bon fonctionnement de l'échangeur.

- **La Corrosion**

Les fluides corrosifs circulant côté tube ou calandre peuvent engendrer des problèmes de corrosion importants. Ce phénomène est traité séparément dans le prochain chapitre.

2.8.Modes de défaillances du système d'éjection selon API 571

L'API 571, intitulé Mécanismes d'endommagement affectant les équipements statiques dans l'Industrie du raffinage, fournit des informations générales relatives aux mécanismes d'endommagement les plus probables subis par les alliages communément utilisés dans l'industrie du raffinage et de la pétrochimie. Ces lignes directrices contiennent des informations qui peuvent être utilisées par le personnel chargé de l'inspection des usines afin de l'aider à identifier les causes probables des dommages et sont destinées à introduire les concepts de dégradation induite en service et de modes de défaillance.

Pour le système d'éjection dans l'unité de distillation du brut sous vide API 571 indique troismodes d'endommagement probables :

Corrosion par l'acide chlorhydrique (HCl) ; Corrosion par le dioxyde de carbone (CO2) ; Erosion / Erosion-corrosion [8].

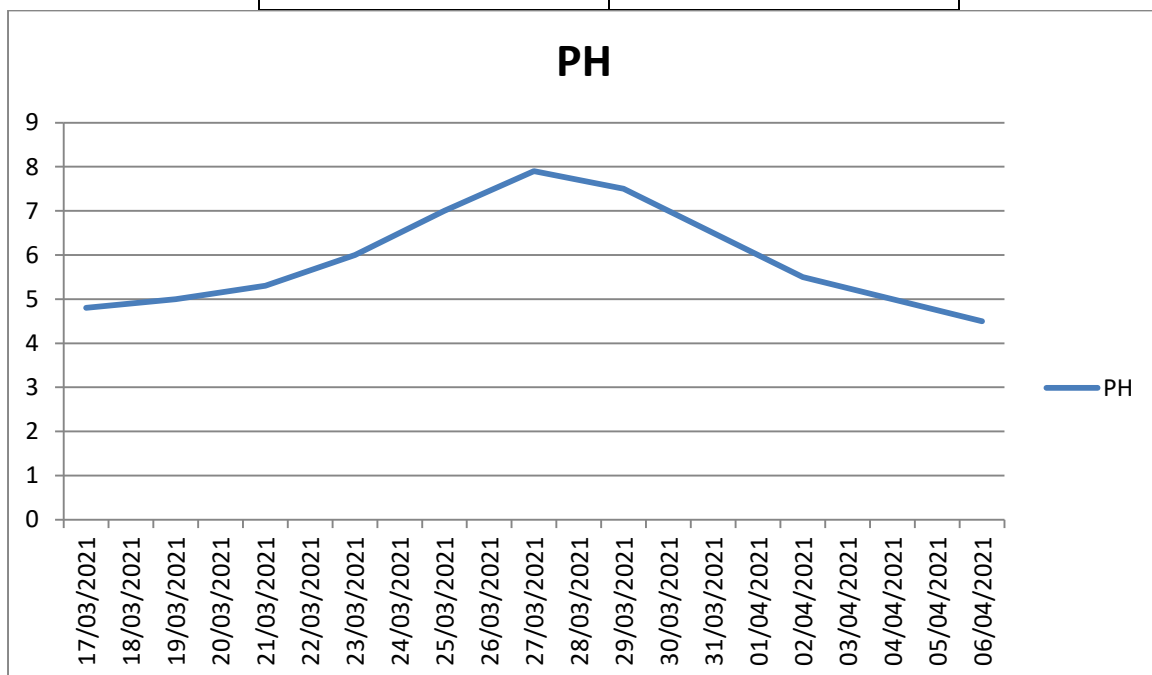
L'endommagement principale est donc la corrosion avec trois mécanismes différents ; la description de ces mécanismes ainsi que les méthodes de prévention seront traitées dans le chapitre suivant.

Influence de pH :

Le tableau suivant présente l'évolution du pH de système de vide dans le temps.

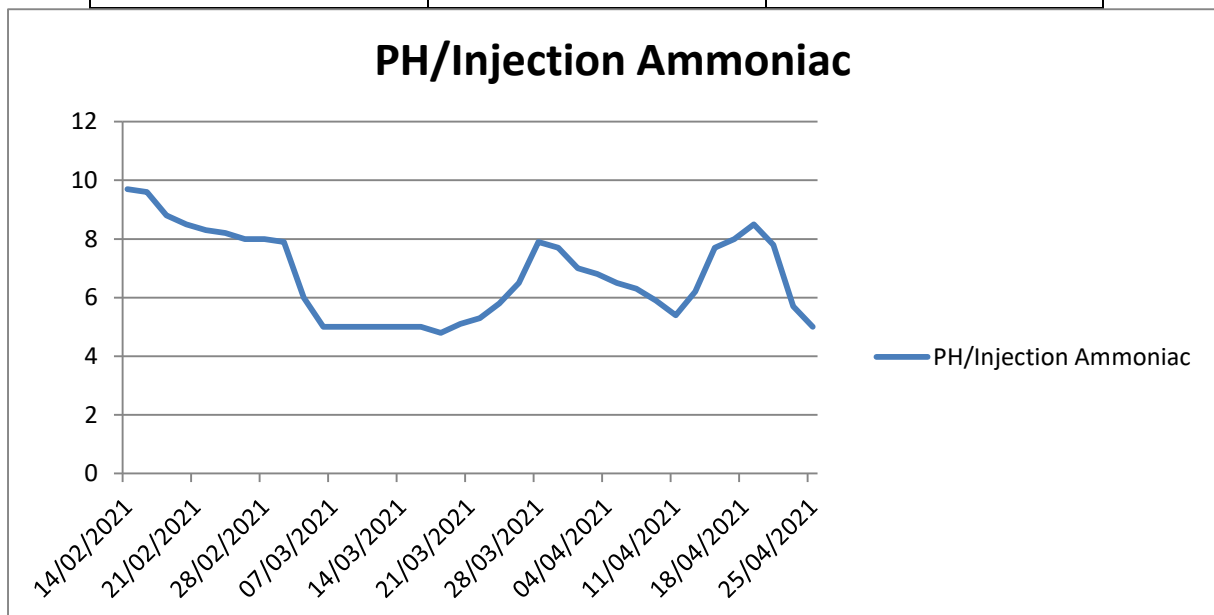
Date	pH (21C1)	Obs.
18/03/2021	4.8	Milieu acide
21/03/2021	5.3	Milieu acide
28/03/2021	7.9	Milieu neutre
05/04/2021	4.3	Milieu neutre

Date	pH
12/03/2021	4.8
21/03/2021	5.3
28/03/2021	7.9
05/04/2021	4.3



Nous avons constaté une diminution du pH jusqu'à 4.7 au niveau du circuit de vide de la colonne 21C1, le tableau suivant présente l'évolution du pH du système de vide le temps.

Date	pH (21c1)	Inj Ammoniac (Kg/h)
14/02/2021	9.7	0.3
01/03/2021	7.7	0.3
07/03/2021	5	0.16
18/03/2021	4.8	0.1
21/03/2021	5.3	0.26
22/03/2021	5.3	0.26
28/03/2021	7.9	0.3
11/03/2021	5.4	0.26
18/04/2021	8.7	0.3
22/04/2021	5.3	0.16
26/04/2021	4.7	0.1



Constatations et discussion :

- PH bas dans le système de vide, en enregistrant une diminution jusqu'à 4.7, une valeur critique signifiante un milieu acide qui favorise la corrosion dans le circuit et la dégradation des tuyauteries et équipements dans le temps.
- Mauvais réglage de l'injection d'inhibiteur de corrosion suite à la défaillance de détendeur, le problème reste persiste malgré l'intervention de service GI sur le dernier.

2.9. Conclusion et recommandations :

Le taux d'injection de produit chimique mérite une attention particulière. En ce qui concerne l'action de corrosion, afin de préserver le bon état des équipements contre la corrosion, nous recommandons de :

- Relancer l'entretien sur le détendeur, sinon basculer le système d'inhibiteur de corrosion actuel vers inhibiteur liquide (comme 11c1, c101).

La figure représente le tracé en coordonnées d'Arrhénius de la vitesse moyenne de corrosion de l'acier dans HCl en l'absence et en présence de l'huile essentielle de l'Artémisia herba, à une concentration fixée à 1g/l. Les valeurs des énergies d'activation obtenues à partir de ces droites est 74.6 kJ mol^{-1} . Dans HCl 1ME_a vaut 52.6 kJ mol^{-1} , cette valeur est en accord avec les données de la littérature.

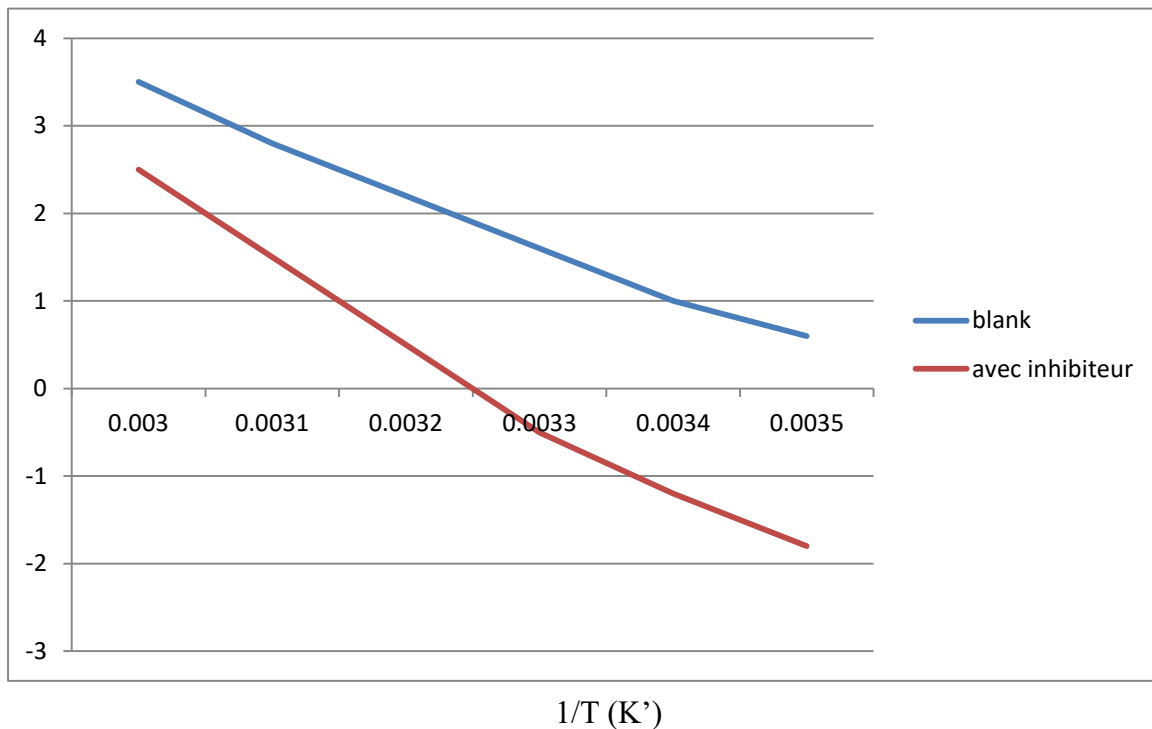


Figure : Diagramme d'Arrhénius de la vitesse moyenne de corrosion de l'acier dans HCl 1M en présence et en absence d'inhibiteur

A partir des résultats obtenus nous constatons que :

- Les énergies d'activation en présence de l'huile essentielle de l'Arthémisia herba est supérieures à celle correspondante à HCl 1M seul.
- L'énergie d'activation E_a augmente quand la concentration de l'inhibiteur dans le milieu devant le plus grande, alors que l'efficacité E diminue lorsque la température augmente. Ce comportement est rapporté comme étant caractéristique d'un phénomène de physisorption de l'inhibiteur à la surface du métal.
- Le taux de recouvrement, très faible aux températures plus élevées, suggère qu'à ces températures la vitesse de destruction du film adsorbé physiquement augmente plus vite que sa vitesse de formation.

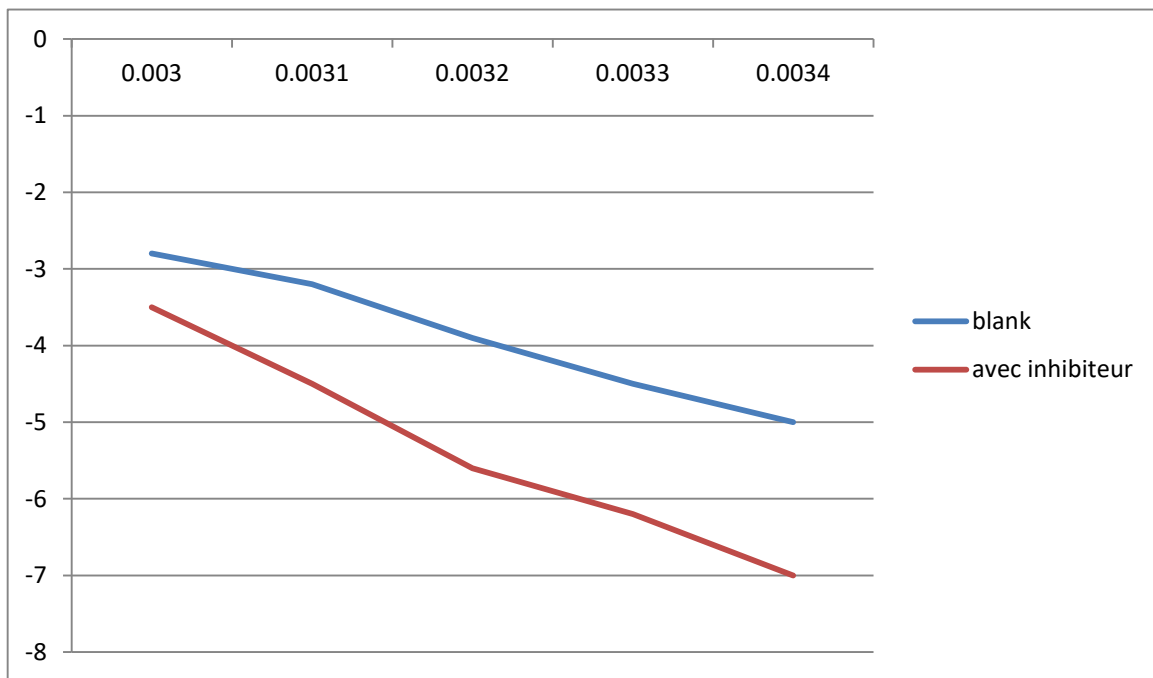
- La valeur de l'énergie d'activation en présence de l'huile essentielle de L'Artémisia herba est de 74.6 kJ mol⁻¹. Ceci confirme que le composé participe à une adsorption physique plus forte par formation d'un film superficiel plus adhérent et donc plus efficace.

Une formule alternative de l'équation d'Arrhenius (5) permet de déterminer d'enthalpie et l'entropie d'activation selon d'équation suivante :

$$V_{corr} = \frac{RT \exp\left[\frac{\Delta S_a^\circ}{R}\right]}{N h} \exp\left[\frac{-\Delta H_a^\circ}{RT}\right]$$

Où h est la constante de Plank, N est le nombre d'Avogadro, ΔH_a° est l'enthalpie d'activation et ΔS_a° est l'entropie d'activation.

La variation de $\ln(V_{corr}/T)$ en fonction de l'inverse de la température est une droite, avec une pente de $(\Delta H_a^\circ/R)$ et une cordonnée à l'origine égale à $(\ln R/Nh + \Delta S_a^\circ/R)$. Nous pouvons donc calculer les valeurs de ΔH_a° et ΔS_a° .



2.10. Conclusion

Les échangeurs de chaleurs se trouvent presque dans toutes chaines de production grâce à leurs flexibilité de design. Leurs utilisations dans l'industrie de gaz et de pétrole est délicate à cause de nature des produits qu'ils contiennent. Des plans d'inspection et de suivi doivent être établis pour une meilleure exploitation.

Chapitre III GENERALITES SUR LA CORROSION ET LA PROTECTION CONTRE LA CORROSION

3.Introduction

En service, les matériaux métalliques sont souvent en contact avec un milieu agressif liquide ou gazeux, donc le phénomène de corrosion est un problème de surface ou plus précisément, d'interface qui entraîne une destruction des matériaux métalliques. Ce phénomène a pris de nos jours une importance considérable, à cause de l'utilisation des métaux et des alliages dans la vie moderne

3.1.Définition de la corrosion

La corrosion, du latin ‘‘corrodere’’, signifie ronger, attaquer. C'est une destruction non voulue des matériaux métalliques et non métalliques par réaction chimique ou électrochimique avec leur environnement (l'action d'un milieu agressif). La corrosion est aussi considérée comme une réaction inter-faciale irréversible d'un matériau avec son milieu, qui implique sa consommation ou une dissolution d'une composante de l'environnement dans ce dernier (phénomène d'absorption). L'absorption de l'hydrogène par l'acier est, par exemple considérée comme une réaction de corrosion. Voici quelques exemples de phénomènes de corrosion :

- Transformation de l'acier en rouille.
- Oxydation d'un contact électrique en cuivre.
- Fragilisation par l'hydrogène d'un acier à haute résistance.
- Corrosion à chaud d'un superalliage dans une turbine à gaz.

Pratiquement tous les milieux sont corrosifs, comme : L'air, l'eau de mer, l'oxygène, l'atmosphère, les sols, les acides, Les bases, les sels et les bactéries.

Les dégâts causés par la corrosion sont donc inévitables et extrêmement élevés dont le coût annuel de la corrosion se situe à 4 % du PNB (production nationale brute), soit plusieurs milliards d'Euro par an pour la France et de 276 milliards de dollars pour l'ensemble de l'industrie américaine (la NACE). Ce chiffre démontre l'ampleur des pertes occasionnées par la corrosion.

3.2.Aspect économique de la corrosion

Les effets (pertes) directs ou indirects de la corrosion sont résumés ci-après :

- **Effets (pertes directes)**
 - Coût dû à l'utilisation de matériaux plus nobles.
 - Augmentation des coefficients de sécurité.
 - Protection passive (mise en peinture) et active (protection cathodique).
 - Coût de l'entretien, du contrôle et de maintenance industrielle.

- **Effets (pertes indirectes)**
 - Coût des pièces et des équipements à remplacer.
 - Coût des réparations à effectuer.
 - Contamination du produit par les produits de corrosion.
 - Arrêt de production.
 - Fuite [6].

3.3.Les facteurs de la corrosion

- **Facteurs liés au milieu**
 - Concentration du réactif oxydant.
 - Teneur en oxygène et autres gaz dissous.
 - Résistivité du milieu.
 - Acidité du milieu (PH).
 - Température, Pression.
 - Présence de bactéries.
 - Vitesse d'écoulement.

- **Facteurs liés au métal**
 - Homogénéité du métal.
 - Impuretés dans le métal.
 - Noblesse du métal.
 - Nature du produit de corrosion et tendance à la passivation.
 - Contraintes résiduelles internes.

- **Facteurs liés au mode d'emploi**
 - État de surface.

- Procédés d'assemblage.
- Assemblage sous tension.
- Couplage galvanique.
- Forme des pièces.
- **Facteurs liés au temps**
 - Fatigue.
 - Tensions mécaniques.
 - Dégradation des revêtements protecteurs [6].

3.4. Le processus de la corrosion

- **Oxydants**

En corrosion humide, les deux principaux oxydants rencontrés en pratique sont :

- Les protons solvatés.
- L'oxygène dissous.

Pourtant, d'autres oxydants peuvent aussi corroder les métaux, tels que :

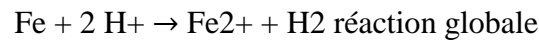
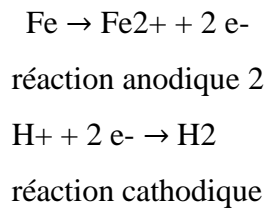
- Des cations métalliques oxydants : Cu^{2+} , Fe^{3+} , Sn^{4+} .
- Des anions oxydants : NO_2^- , NO_3^- , CrO_2^- , MnO_4^- .
- Des gaz oxydants dissous : O_3 , Cl_2 , SO_3 .

À haute température, certaines substances chimiques deviennent corrosives. Parmi les oxydants responsables de la corrosion sèche, on trouve :

- L'oxygène gazeux.
- La vapeur d'eau.
- L'anhydride carbonique CO_2 .
- Les composés du soufre : S_2 , SO_2 , $\text{SO}_2\text{-4}$ [3].

- **Réactions partielles**

Toute réaction d'oxydoréduction se compose de deux réactions partielles : la réaction partielle d'oxydation (réaction partielle anodique), et la réaction partielle de réduction (réaction partielle cathodique). Ainsi pour la réaction globale:



Les réactions partielles anodiques et cathodiques font apparaître explicitement les électrons échangés au cours de la réaction d'oxydoréduction, contrairement à la réaction globale.

On appelle réaction électrochimique une transformation chimique qui implique un transfert de charges à l'interface entre un conducteur électronique, appelé électrode, et un conducteur ionique, appelé électrolyte.

Une réaction électrochimique peut englober une ou plusieurs réactions d'électrode. Par exemple, la réaction globale est une réaction électrochimique, chaque atome de fer qui passe en solution implique l'échange de deux électrons entre le métal et les protons. Elle contient deux réactions d'électrode : l'oxydation du fer et la réduction du proton. D'après la définition donnée, toutes les réactions de corrosion qui provoquent une oxydation du métal, sont des réactions électrochimiques.

À température élevée, par contre, sous conditions de corrosion sèche, les cations et les anions diffusent plus facilement à travers un film compact. Le film croît progressivement, avec une vitesse égale à la vitesse de corrosion.

La figure III.1 schématise la réaction d'un métal avec l'oxygène, dans cette situation. Le métal s'oxyde à l'interface métal-oxyde et les cations diffusent vers l'extérieur du film. À la surface extérieure, l'oxygène se réduit en anions O^{2-} qui diffusent vers l'interface métaloxyde. Les électrons libérés à l'interface métal-oxyde doivent traverser le film d'oxyde avant de réagir à la surface extérieure. On peut considérer la surface extérieure du film comme cathode, la surface intérieure comme anode. Contrairement aux piles électrochimiques classiques, l'oxyde est ici simultanément électrolyte et conducteur électronique.

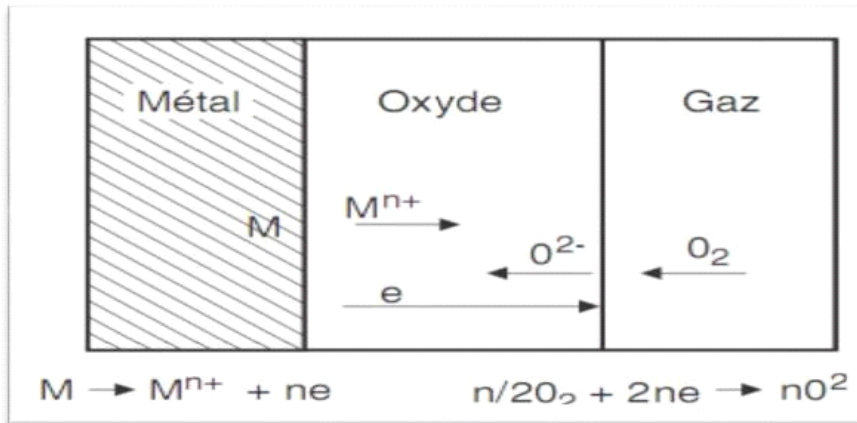


Figure III-1 Corrosion à haute température : réaction entre le métal et l'oxygène en présence d'une couche d'oxyde ayant une conductivité ionique et électronique [3].

3.5. Influence des paramètres physico-chimiques sur la corrosion

- **Influence de la concentration en oxygène**

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

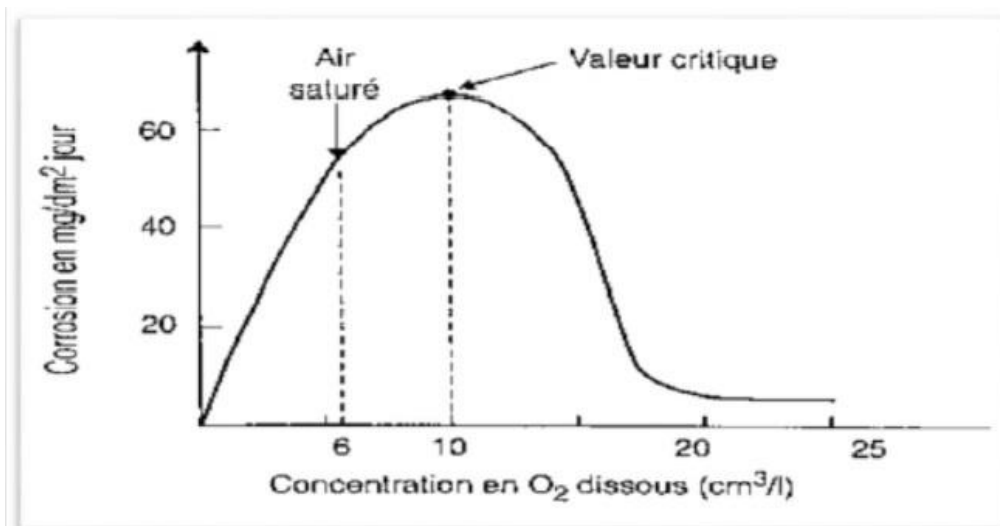


Figure III-2 La variation de la vitesse de corrosion en fonction de la concentration en O_2 dissous

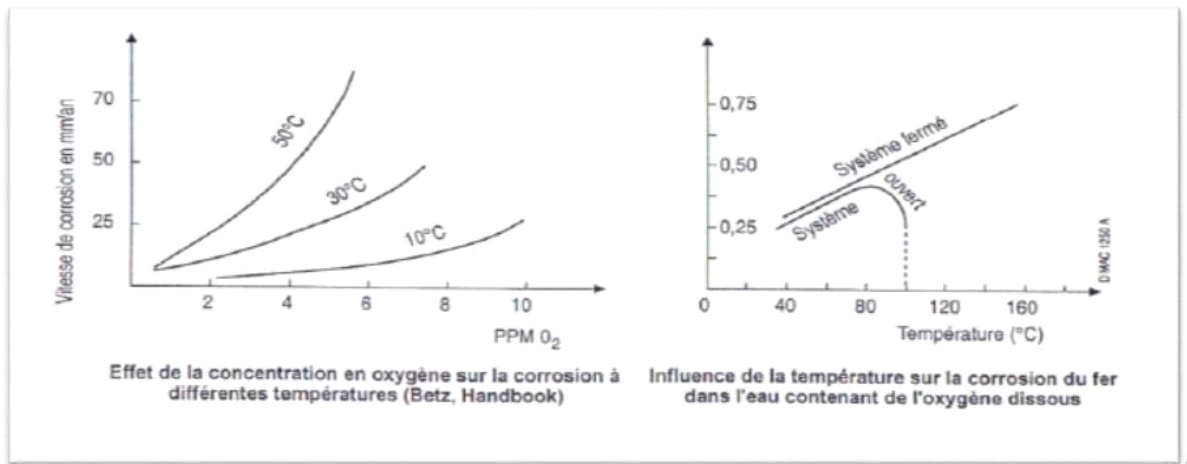


Figure III-3 a. Effet de l'O₂ sur la corrosion à des températures différentes.
b. l'influence de la température sur la corrosion de fer.

- **Influence de la composition**

La composition du fer joue aussi un rôle vis-à-vis de la corrosion. Le pourcentage en poids d'addition des métaux au fer influence la vitesse de corrosion.

- **Influence du PH**

L'influence d'une eau purifiée sur la corrosion du fer à température ambiante est représentée sur la figure III.4 suivante :

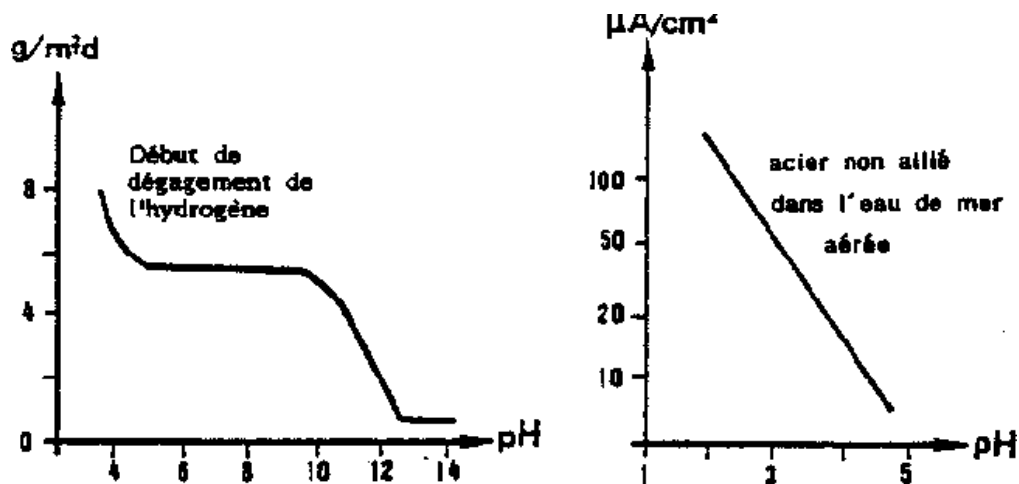


Figure III-4 Courbes montrant l'influence de l'eau aérée sur la corrosion du fer

On remarque qu'après le dégagement de l'hydrogène, la vitesse de corrosion diminue avec l'augmentation du PH. La corrosion au début est importante mais dès que la quantité de l'hydrogène commence à croître, le PH augmente et l'eau devient moins corrosive.

3.6. Diagramme de Pourbaix

Les diagrammes de Pourbaix potentiel- pH (E-pH) sont utilisés principalement pour aider à prévoir les états les plus stables d'un métal, de ses produits de corrosion et de ses ions associés (forme complexe) dans une solution aqueuse sous différentes conditions de potentiel et de pH. Le diagramme de Pourbaix localise également les frontières des produits de corrosion insolubles du métal dissous avec les limites en concentration d'ions métalliques libres. Sur le diagramme de potentiel E-pH du système Fe-H₂O à 25°C, plusieurs points thermodynamiques critiques peuvent être soulevés :

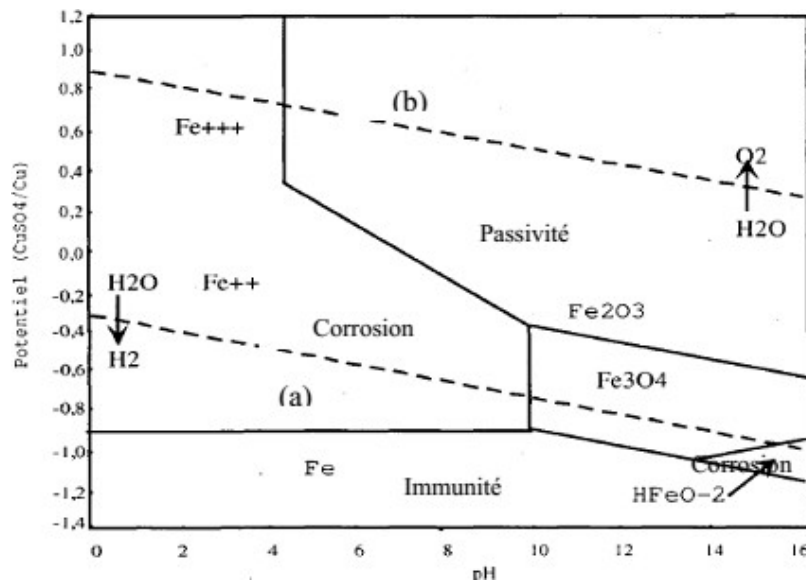


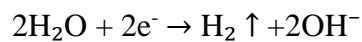
Figure III-5 Courbe de Pourbaix

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

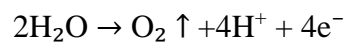
- Il n'existe aucun pH pour lequel le fer métallique et le fer bivalent (ions ferreux) sont stables en présence de l'oxygène.
- Lorsque l'acier atteint des potentiels plus électropositifs en présence d'un milieu acide (pH faibles) ou intermédiaires, les ions Fe²⁺ et Fe³⁺, ont tendance à se stabiliser sous l'effet de l'augmentation de la vitesse de corrosion et en présence des conditions thermodynamiques favorables.
- Lorsque l'acier atteint un potentiel électropositif dans un électrolyte alcalin, la formation d'un complexe solide tel que le Fe₂O₃ ou le Fe₃O₄ a lieu. Ces complexes peuvent être formés et déposés sur la surface du Fer en formant une couche protectrice.

- La région limitée par les lignes (a) et (b) de la figure III.5 présente la zone de stabilité thermodynamique des molécules d'eau. Dans cette région, le potentiel et le pH sont considérablement stables. Par ailleurs, le rapprochement de ces limites provoque une dissolution de l'eau (NACE, 2007) [8].

La ligne (a) présente la ligne d'évolution d'hydrogène qui est présentée par le mécanisme réactionnel suivant :



La ligne (b) présente la ligne d'évolution d'oxygène dont la réaction est représentée par :



Pour le cas du fer, le diagramme potentiel-pH du système Fer- H₂O à 25°C fait apparaître trois phases distinguées (Pourbaix), à savoir :

- **Phase d'immunité** : À cet état thermodynamique, la corrosion du métal ne peut pas se produire dans son milieu environnant parce qu'il atteint un état stable assuré par l'effet d'équilibre thermodynamique provoqué par le niveau énergétique emmagasiné dans le métal (polarisation).
- **Phase de corrosion** : Dans cet état de système, le métal se transforme d'un niveau stable à un niveau actif (corrosion). Cette transformation se traduit par la dissolution de métal en ions solubles dans l'électrolyte. En solution neutre ou acide, le diagramme prévoit la dissolution du fer avec la formation d'ions ferreux Fe²⁺ et d'ions ferriques Fe³⁺ tandis qu'en solution alcaline, le fer est sous forme d'ions ferrate HFeO₂.
- **Phase de passivité** : C'est la plage où se trouvent les différentes phases condensées sous forme d'oxydes et d'hydroxydes qui recouvrent la surface du métal et le protègent contre les attaques de corrosion. Le métal a donc été oxydé en surface mais ce film le protège d'une agression en profondeur. La couche passive recouvrant la surface métallique est généralement très stable, compacte et fortement liée au métal.

3.7. Influence des sels dissous

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

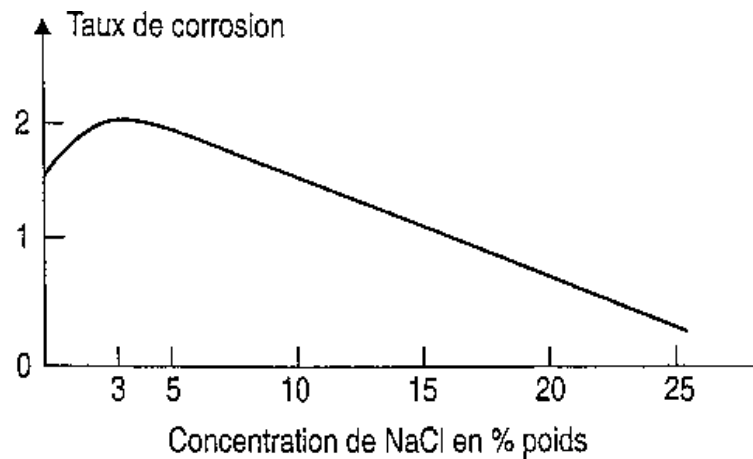


Figure III-6 Influence du NaCl sur la corrosion du fer

Sels contenus dans l'eau naturelle : L'eau douce naturelle contient des sels de calcium et de magnésium dissous à différentes concentrations.

- Si [Sel] est élevée, on est en présence d'eau dure qui est moins corrosive.
- Si [Sel] est faible, on est en présence d'eau douce qui est plus corrosive.
- **Prévention**
 - Choix d'un matériau convenable ou revêtement du matériau par peinture, résines, galvanisation.
 - Diminution de la température.
 - Traitement de l'eau : Adoucissement, décarbonatation, déminéralisation. Cela peut se faire par deux manières de désactivation :

Désactivation de l'O₂ : passer l'eau à faible vitesse sur des barres d'acier dans un récipient fermé. L'oxygène corrode ces dernières et sera consommé.

Désactivation de CO₂ : désaérer l'eau en faisant un dégazage thermique.

3.8. Influence de l'écoulement

La vitesse de corrosion est dépendante de la vitesse d'écoulement. L'augmentation de l'agitation provoque une polarisation à la surface du métal où la passivité est localement

rompue dont une quantité importante d'oxygène n'est pas réduite. La formation d'un film gazeux provoquant la réduction de la vitesse de corrosion.

3.9.Types de corrosion

Selon l'aspect des dégradations, la corrosion peut se présenter sous différentes formes à savoir la corrosion chimique (absence d'électrolyte) ou la corrosion électrochimique (présence d'électrolyte dans un milieu aqueux).

3.10.La corrosion chimique (sèche à haute température)

3.10.1.Introduction

Il s'agit d'une réaction hétérogène entre une phase solide (le métal) et une phase gazeuse. En pratique industrielle, de nombreux matériaux sont utilisés à une température assez élevée, soit pour des raisons liées au procès, soit pour avoir des rendements plus importants, puisque ceux-ci augmentent avec la température. La liste suivante donne quelques exemples d'emploi dans telles conditions:

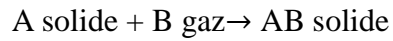
- Les turbines à gaz.
- Pièces de fours : rouleaux, rails, tapis, paniers, moufles.
- Résistances électriques.
- Pétrochimie : reformeurs, craqueurs.
- Outils de forge et de coupe, moules de coulée sous pression, moteurs à essence et diesels, industrie du verre, réacteur nucléaires.

- **Définition**

La corrosion à haute température est la dégradation des métaux par l'environnement à haute températures (supérieure à 500 °C). C'est la formation d'une couche de produit de corrosion à travers laquelle ; le métal et le milieu environnant ou les deux à la fois, peuvent diffuser pour permettre à la réaction de continuer.

La corrosion sèche est aussi un phénomène complexe qui a lieu dans les moteurs, chaudières et réacteurs. Les gaz de combustion qui ont une composition complexe du fait de la composition du combustible et de l'air sont : N₂, O₂, CO₂ et H₂O, et également : S₂, SO₂, Cl₂, NaCl, et divers oxydes (V₂O₅).

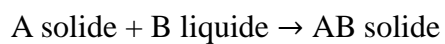
L'attaque du métal par une réaction chimique avec le milieu ambiant sans intervention du courant électrique nécessite généralement des températures élevées, la réaction qui se produit est de la forme :



- **La corrosion électrochimique (humide)**

La corrosion humide est de nature électrochimique. Dans un métal homogène plongé dans une solution aqueuse, chaque point joue alternativement un rôle d'anode et un rôle de cathode. Une corrosion électrochimique débute à partir du moment où l'état d'équilibre est rompu, en particulier si les électrons provenant de l'ionisation du métal sont captés. Elle fait appel à la notion de pile électrique avec l'échange de charges électriques et de matières.

Pour une corrosion électrochimique on a :



La densité de courant créée dépend des surfaces des zones cathodiques et anodiques. Si les surfaces anodiques sont de grandes dimensions, on parle alors de la corrosion généralisée. Si les surfaces anodiques sont de faibles dimensions, on parle ici de la corrosion localisée [3].

- **Corrosion généralisée (uniforme)**

La corrosion uniforme (ou généralisée) est lente lorsque n'intervient que la diffusion ionique à travers le film passif. Elle est caractérisée par une même vitesse de corrosion sur toute la surface métallique en contact avec le milieu agressif. La vitesse de corrosion est généralement facile à prévoir avec une précision suffisante pour déterminer la durée de vie probable d'un appareil. Elle est due à une réaction chimique ou électrochimique qui se produit uniformément sur toute la surface considérée.

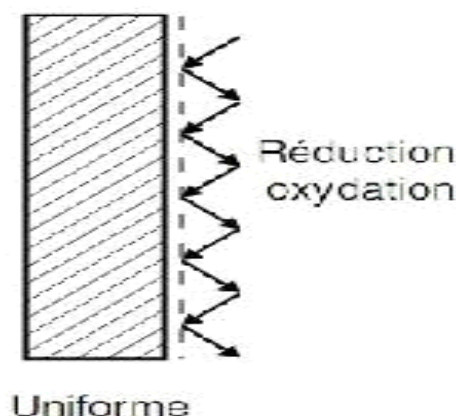


Figure III-7 Corrosion généralisée (uniforme)

- **Exemples de corrosion généralisée**
 - acier au carbone immergé dans une solution d'acide sulfurique diluée.
 - acier au carbone en présence d'air humide.
 - acier au carbone en présence d'eau de mer.
- **Prévention**
 - Prévoir une surépaisseur de corrosion dès la conception de l'équipement.
 - Utilisation de revêtements (peintures, placages) d'inhibiteurs de corrosion ou la protection cathodique.
 - Dans le cas de l'eau, on peut augmenter le pH et réduire la teneur en oxygène [3].
- **Corrosion localisée**

Elle apparaît dans le cas où la vitesse de corrosion diffère d'un endroit à l'autre de la surface du métal exposé à l'agent corrosif. La dissolution du métal se concentre sur une surface réduite. La corrosion localisée est dite rapide et perforante (pénétrante).

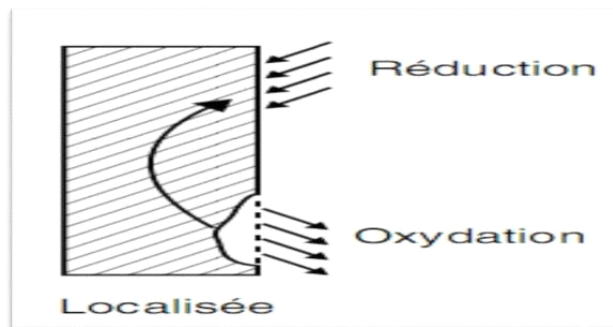


Figure III-8 Corrosion localisée

Plusieurs formes de corrosion localisées sont observées dont on peut citer :

- **Corrosion galvanique**

Entre deux métaux conducteurs différents plongés dans un électrolyte, existe une différence de potentiel. Si ces métaux sont en contact (c'est-à-dire connectés électriquement), un courant électrique s'établit (formation d'une pile).

Le métal le moins noble ou le plus négatif (potentiel de dissolution le moins élevé dans la série galvanique) joue le rôle d'anode et se corrode. Ceci peut se produire dans trois types de situations:

- Contact de deux produits différents.
- Hétérogénéité à l'intérieur d'un produit.

- Hétérogénéité dans le milieu corrosif.

- **Corrosion par crevasse (caverneuse, fissure)**

Elle se produit dans les zones confinées, par exemple à la jonction de deux structures. Elle correspond à une attaque électrochimique par “aération différentielle”. Elle est généralement associée à de petits volumes de solution stagnante dans les trous, sous dépôt, entre pièces mal ajustées, sous les joints non étanches. Cette corrosion peut apparaître à des concentrations faibles en ions Cl⁻ (quelques dizaines de ppm), à une température ambiante et elle peut accélérer par l’élévation de température.

- **Mécanisme**

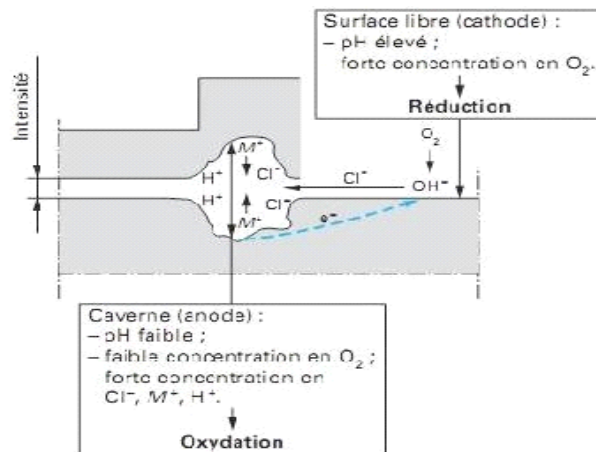
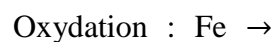
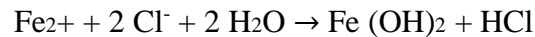


Figure III-9 Mécanisme de la corrosion caverneuse

Après un court intervalle de temps, l’oxygène à l’intérieur de la crevasse est épuisé (éteint) à cause de la restriction (limitation) de la connexion et la dissolution du métal continue à l’intérieur de la crevasse. A l’extérieur, l’oxygène continue à se réduire, L’excès de charges positives Fe²⁺ dans la crevasse est balancé par la migration de Cl⁻ qui diffusent plus rapidement que OH⁻. Dans le cas du fer plongé dans l’eau de mer, les deux réactions intéressent la surface :



Il y a concentration dans la crevasse de chlorures de fer qui sont hydrolysés :



Il y a acidification localisée (le pH peut être égal à 2), ce qui accélère la corrosion. À l'extérieur de la crevasse, on a une zone protégée à tendance alcaline :



- **Prévention**

- Les assemblages soudés sont préférables aux assemblages boulonnés, il faut exiger pour les soudures une pénétration complète (bonne qualité).
- Refermer les crevasses lorsque c'est possible par soudage.
- Concevoir des récipients facilement nettoyables et lavables de façon à empêcher tout dépôt de se former.
- Inspecter et enlever les dépôts régulièrement
- Utiliser des joints qui n'absorbent pas l'humidité.
- Mettre en œuvre un système de protection cathodique [3].

- **Corrosion par piqûres**

Elle consiste à des attaques locales du film passif qui se produisent, lorsque le couple métal milieu corrosif se rapproche de la résistance limite à la corrosion du métal. Lorsque la différence de potentiel entre le métal et la solution dépasse une valeur critique (Le potentiel de piqûre), des attaques locales de la couche passive se produisent. La corrosion se limite à des trous très localisés, pouvant progresser très rapidement en profondeur, alors que le reste de la surface n'est pas attaqué. C'est une forme de corrosion insidieuse (méfiante), car elle peut conduire très rapidement à des fuites avec une perte de poids négligeable. Seuls quelques endroits ponctuels de la surface métallique sont corrodés avec petites dimensions qui dépassent rarement 1 à 2mm. La piqûre peut se produire à une température ambiante et les risques sont très nettement détalais par une augmentation de la température.

- **Mécanisme**

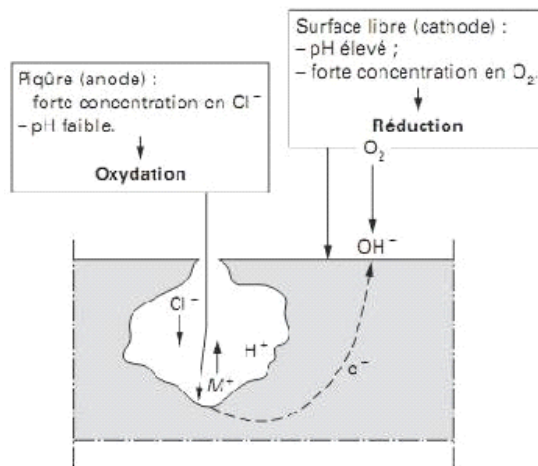


Figure III-10 Mécanisme de la corrosion par piqûre

Le mécanisme est sensiblement identique à celui de la corrosion par crevasse. La progression est d'autant plus rapide, lorsque le rapport de surface est défavorable entre les zones anodiques et les zones cathodiques.

- **Prévention**

Les méthodes déjà retenues pour la corrosion par crevasse sont utilisables.

Eviter la propagation des ions par une augmentation de la vitesse d'écoulement (lavitesse de circulation des fluides).

Affiner l'état de surface.

Les inhibiteurs sont aussi utilisés dans ce cas. La protection cathodique au-dessous d'un potentiel critique de pitting peut être intéressante.

- **Corrosion inter-granulaire (intercristalline)**

C'est une attaque sélective aux joints de grains, souvent, il s'agit de phases qui ont précipitées lors d'un traitement thermique, donc le produit de corrosion se trouve aux joints de grains. Ces joints sont chimiquement plus actifs que le reste du matériau et se corrodent facilement en milieu corrosif.

- **Corrosion sous contraintes (tensions)**

La corrosion sous contrainte est due à l'action simultanée d'un environnement corrosif et d'un champ de contraintes statiques. On admet généralement qu'une des composantes de ce champ doit être une contrainte de traction. Elle provoque la fissuration intergranulaire ou

transgranulaire du métal. Cette forme de corrosion se manifeste dans les zones soumises à des contraintes mécaniques. La propagation des fissures peut être très rapide (quelques mm/h) [3].

- **Effets de contraintes**

Les contraintes peuvent avoir des origines diverses :

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

Le minimum de contrainte nécessaire pour initier la fissuration dépend de la composition de l'alliage, de la nature et de la température de l'environnement. Dans certains cas, un niveau de contrainte égal à 10 % de la limite élastique suffit pour déclencher le processus de corrosion sous contrainte.

- **Effet du temps**

La vitesse de fissuration dépend de nombreux paramètres. Elle peut être constante au démarrage du phénomène, mais peut s'accélérer très rapidement par suite de la diminution de la section.

- **Effet de l'environnement**

Voilà quelques environnements qui provoquent la corrosion sous contrainte de quelques métaux et alliages :

- Aciers au carbone → H₂S humide, soude, solutions de cyanure (HCN).
- Aciers inoxydables → soude, potasse, eau de mer.

- **Facteurs métallurgiques**

La susceptibilité à la corrosion sous tension est affectée par la composition de l'alliage, l'orientation des grains, la composition et la distribution des précipités. Sait que, la présence de ferrite dans les aciers inoxydables austénitiques augmente la résistance à la corrosion sous tension.

- **Mécanisme**

- Les contraintes de tension brisent les films protecteurs à la surface du métal et permettent le démarrage de la corrosion en divers points.

- La corrosion joue aussi un rôle important dans le démarrage des fissures (piqûres et autres discontinuités qui augmentent les contraintes).
- La propagation se fait sous l'action simultanée de la corrosion et des contraintes.
- La propagation de la fissure se fait soit par :
 - Dissolution du métal vers la solution.
 - Diffusion de l'atome d'hydrogène à l'intérieur du métal.

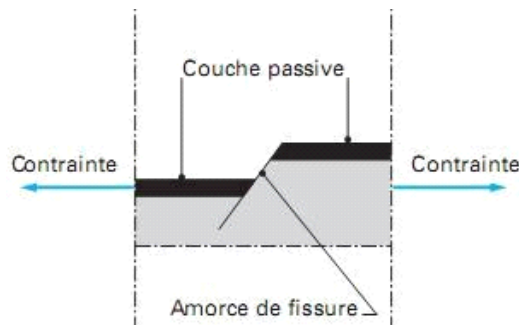


Figure III-11 Mécanisme de la corrosion sous contraintes

Prévention

- Augmentation de la section ou réduction des charges appliquées.
- Élimination de l'élément corrosif dans l'environnement.
- Utilisation d'un alliage plus résistant.

• **fatigue-corrosion**

La "corrosion sous fatigue" est une réduction de la résistance à la fatigue due à la présence d'un milieu corrosif. Elle concerne tout matériau présent dans ce milieu, marqué par des fissures et une rupture se produisant pour un nombre répétés de cycles de contraintes. La fissuration apparaît normalement au-dessous de la limite élastique.

- **Prévention**
 - Les mêmes préventions que pour la corrosion sous contraintes.
 - Utiliser un revêtement avec le Zn, Cr, Ni, Cu [2].

• **i) Corrosion par érosion**

Ce type de corrosion est produit par le mouvement du fluide sur la surface d'un métal.

L'aspect mécanique du mouvement est important. Des phénomènes de turbulence, de collision (choc), de couplage galvanique, peuvent contribuer à détruire les films protecteurs et

entraîner des vitesses de corrosion très élevées sur des matériaux par ailleurs très résistants à l'état statique.

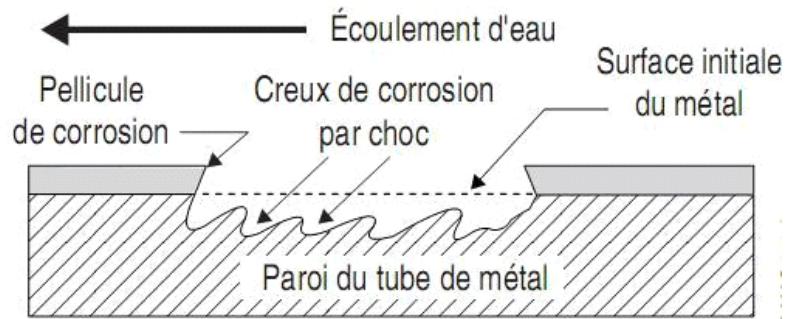


Figure III-12 Corrosion par l'écoulement

- **Prévention**
- Choisir des matériaux plus résistants (par exemple, utilisation d'acier inoxydable austénitique en remplacement de l'acier au carbone).
- Améliorer la conception (forme géométrique, augmentation des diamètres et de l'épaisseur).
- Utiliser des revêtements protecteurs.

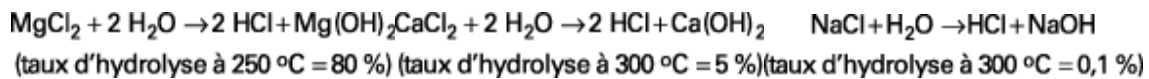
3.11. La Corrosion des équipements liés à la tête de la colonne de distillation sous vide

Les résidus de la distillation atmosphérique sont envoyés à la colonne de distillation sous vide où, sous effet de la dépression, certains composés légers sont évaporés sans être décomposés. Ces produits peuvent contenir des éléments qui, en présence de l'eau, sont très acides donc corrosifs. Les équipements qui traitent les produits de la tête de colonne de distillation sous vide sont sujets à plusieurs types de dégradation par corrosion. Le pré-condenseur est le premier équipement à recevoir et à condenser les vapeurs tête de colonne et donc le plus affecté. Le système d'éjection, les autres condenseurs et le piping peuvent également subir la corrosion par ces vapeurs.

- **Corrosion par acide chlorhydrique HCL**

Cette corrosion est due à la dilution du gaz HCl dans l'eau liquide en se condensant. L'acide chlorhydrique est produit par L'hydrolyse des chlorures d'origine minérale (sels) lors du préchauffage et chauffage de la charge comme il peut être produit lors de la distillation.

La réaction de formation d'HCl par hydrolyse des sels inorganiques commence à une température de 130 °C selon les réactions :



L'acide chlorhydrique ainsi formé est très corrosif, particulièrement les premières gouttelettes condensées qui ont un pH très acide. HCL est à l'origine d'une corrosion généralisée et localisée sévères.

La prévention contre cette forme de corrosion consiste à :

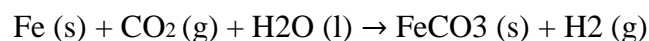
- Un bon dessalage du brut avant distillation.
- Minimiser la quantité d'eau dans le brut.
- L'utilisation des inhibiteurs de corrosion filmant.
- Le choix des matériaux.

L'acide chlorhydrique tend également à se combiner avec l'ammoniac NH₃ et quelques amines. Injecté pour contrôle le pH ces additions peuvent former le chlorure d'ammonium NH₄Cl et autres chlorures qui sont corrosifs [12].

- **Corrosion par acide carbonique CO₂**

La corrosion des aciers au carbone et faiblement alliés par le dioxyde de carbone dissous dans l'eau se manifeste sous plusieurs formes : corrosion généralisée ainsi que plusieurs types de corrosion localisée dont la corrosion par piqure et la mesa.

La dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau conduit à la formation d'acide carbonique qui réagit avec les aciers au carbone et faiblement alliés pour former des carbonates et hydrogénocarbonates de fer.



Les hydrogénocarbonates de fer forment une couche protectrice sur le métal, cette couche est rapidement endommagée par la vitesse d'écoulement du fluide. Les points endommagés

amorcent une corrosion localisée sous le nom de mesa, nom inspiré d'une montagne aux USA quia à la même forme de l'aspect de cette corrosion.

La corrosion par l'acide carbonique dépend de :

- La composition de l'eau.
- La pression partielle de CO₂.
- La température.

La prévention contre ce type de corrosion consiste à l'utilisation des inhibiteurs de corrosion, à contrôler le pH avec des neutralisants et à choisir des alliages qui résistent à cette corrosion.

Le revêtement organique ou métallique peut être aussi efficace.

3.12. Protection contre la corrosion

Devant la complexité des mécanismes de corrosion, on trouve un ensemble de mesures permettant de lutter contre la corrosion, mais le choix optimal d'une solution de protection reste difficile. Néanmoins, la majorité des actions entreprises sont localisées autour de cinq axes principaux :

- Prévention par choix du matériau.
- Conception de l'équipement (forme adaptée).
- protection passive :

Revêtements non métalliques (Bitume, houille de braie et goudron, peinture, matière plastique). Revêtements métalliques (Revêtements anodiques, revêtements cathodiques).

Protection active :

- Protection anodique (Courant anodique).
- Protection cathodique (courant imposé, anode sacrificielle).

Inhibiteurs de corrosion :

- Inhibiteur d'absorption.
- Inhibiteur anodique.
- Inhibiteur mixte.
- Inhibiteur cathodique.
- Inhibiteur oxydant.

- **Du matériau**

Le choix du matériau doit principalement tenir en compte de l'influence défavorable et des conditions de fonctionnement. Il n'existe pas de métaux ou alliages qui ont une résistance absolue à la corrosion, mais on connaît uniquement des matériaux résistants à la corrosion dans

certaines milieux agressifs. Le comportement à la corrosion n'est qu'un critère parmi d'autres dans le choix des matériaux, elle est une propriété du système métal-milieu et non du métal seul.

- **Conception de l'équipement**
- **Épaisseur des parois**

Outre le fait que l'épaisseur d'un appareil doit être compatible avec les diverses considérations mécaniques, on se fixe une règle pour tenir compte de la corrosion. À cet effet, il existe dans les bureaux d'études et engineerings, des cahiers de spécifications qui précisent les surépaisseurs de corrosion pour chaque fluide véhiculé, en fonction du matériau et de la température.

- **Règles de conception**

D'une façon générale, il faut éviter les hétérogénéités de tous ordres. Nous rappelons ci-après quelques règles pratiques à respecter :

- Drainage (séchage) efficace des récipients.
- Facilité de nettoyage.
- Étude de systèmes qui facilitent le remplacement des parties les plus fragiles.
- Éviter le contact électrique de métaux différents.
- Éviter les entrées d'air, exceptions faites pour certains matériaux comme les aciers inoxydables ou le titane qui résistent mieux aux acides contenant de l'air dissous ou d'autres oxydants [3].
- **Protection passive (revêtements)**
 - **Les revêtements métalliques**

Les revêtements métalliques sont obtenus soit :

- Par électrolyse (Zn, Ni, Cr, Cu, Cd).
- Par immersion (Zn, Al).
- Par diffusion (chromisation, shérardisation "Zn").
- Par projection (Zn, Al).
- Par placage (tôles plaquées calaminées).

- **Les revêtements non métalliques**

Il s'agit principalement des peintures et matières plastiques. Elles doivent posséder un certain nombre de qualités telles que l'imperméabilité à l'eau et aux gaz, la grande adhérence, la stabilité chimique, l'élasticité élevées et la bonne résistance à l'usure ex : peintures, vernis, émaux, verres, matières plastiques, caoutchouc, phosphatation et oxydation anodique [3].

- **Protection active**

- **Protection anodique**

Elle consiste à élever la tension métal-milieu de manière à l'amener dans sa zone de passivation. On utilise un potentiostat qui l'y maintient entre deux limites dans la zone de passivation.

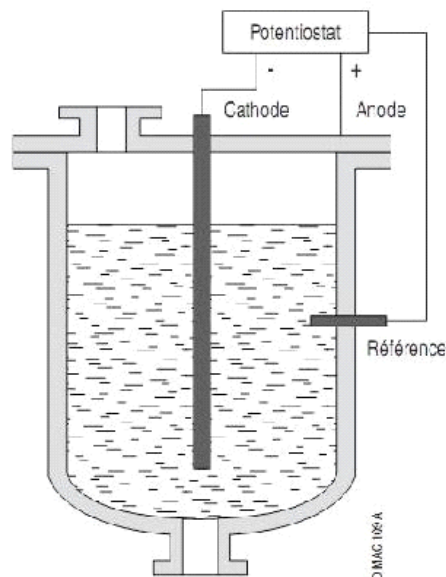


Figure III-13 Protection anodique d'un réacteur chimique

- **Protection cathodique**

Elle consiste à abaisser la tension métal-milieu (le potentiel électrochimique du métal) de manière à l'amener dans sa zone d'immunité (de dispense) à une valeur telle qu'aucune réaction d'oxydation ne puisse se développer. Elle est applicable seulement en milieu électrolytique continu (eau, sol, béton humide). Pratiquement deux possibilités sont utilisées.

- **Protection cathodique par courant imposé**

La protection cathodique par courant imposé consiste à utiliser un générateur extérieur de f.e.m. réglable et une anode auxiliaire.

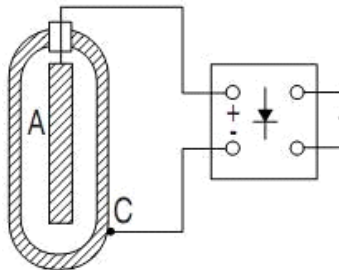


Figure III-14 Schéma de protection cathodique d'un réservoir par "courant imposé"

- **Protection cathodique par anode sacrificielle**

La protection cathodique par anode sacrificielle est constituée d'un métal plus actif que le métal à protéger. On forme ainsi une pile galvanique.

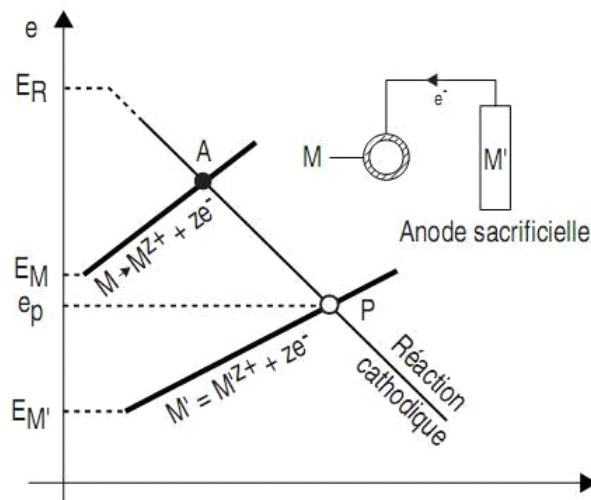


Figure III-15 Diagramme d'Evans schématisant le phénomène de protection cathodique de M par M'

- **Les inhibiteurs de corrosion**

Un inhibiteur de corrosion est un composé chimique qui, ajouté en petite quantité au réactif corrosif, permet de diminuer la vitesse de corrosion ou d'annuler son agressivité vis-à-vis du métal. Il ne modifie donc pratiquement pas la nature, ni la concentration du milieu. Les inhibiteurs de corrosion agissent en créant une barrière entre le métal et le réactif. Ils viennent se fixer à la surface du métal sous une forme qui dépend de leur nature. La vitesse et éventuellement la nature des réactions électrochimiques qui se déroulent à la surface de l'acier peuvent être modifiées par l'utilisation d'agents passivant ou d'inhibiteurs qui agissent soit :

Par adsorption.

Par réaction chimique à la surface du métal [6].

Fonctions essentielles

D'une manière générale un inhibiteur doit:

- abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans en affecter les caractéristiques physico- chimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide) ;
- être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier
- vis-à-vis des oxydants
- être stable aux températures d'utilisation;
- être efficace à faible concentration;
- être compatible avec les normes de non-toxicité;
- être peu onéreux.

3.13. Classification des inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés selon différents critères, ceux-ci se distinguant les uns des autres de diverses manières, sont regroupées dans le diagramme de la figure....

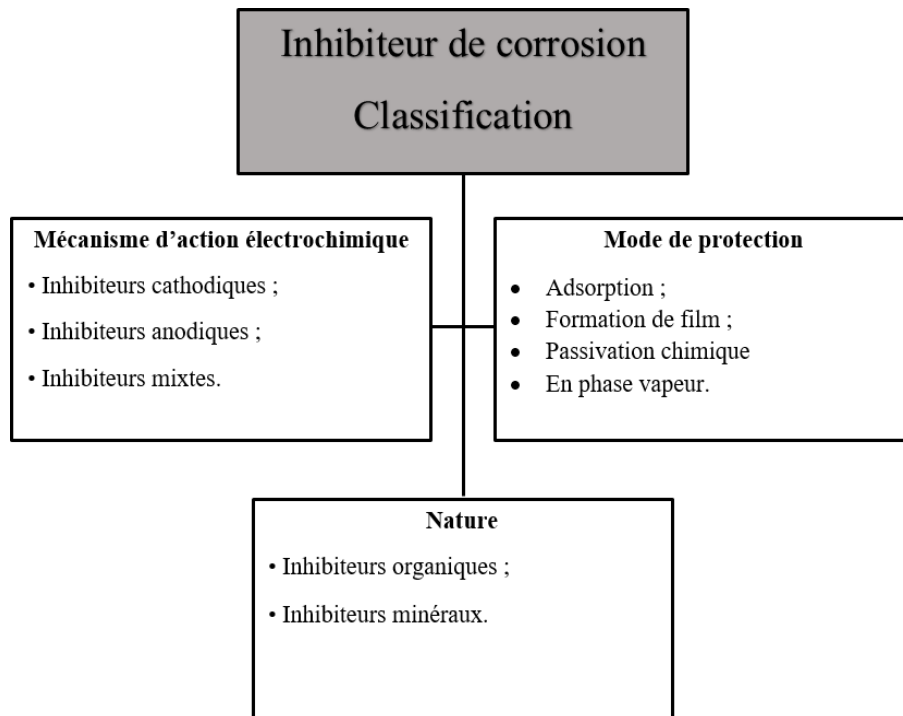


Figure III-16 Classification des inhibiteurs de corrosion

3.13.1. Classification selon la nature :

- **Inhibiteurs organiques**

Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de produits dérivés de l'industrie pétrolière avec un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tels que l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Ils peuvent être anodiques, cathodiques ou mixtes. Leur utilisation est actuellement préférée à celle des inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement.

- **Inhibiteurs minéraux (inorganiques)**

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Ces composés sont ioniques et ce sont leurs produits de dissociation dans l'eau qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type MeO_4^{x-} , tels les chromates, molybdates, tungstates, vanadates...

Les cations sont essentiellement Ca^{2+} et Zn^{2+} et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH^- .

3.13.2. Classification selon le mécanisme d'action électrochimique

- **Inhibiteurs anodiques**

Les inhibiteurs anodiques augmentent la polarisation anodique et change le potentiel de corrosion vers la direction cathodique. On les appelle inhibiteurs passivant tels que les chromates et les phosphates. Ils forment un film sur les surfaces anodiques en bloquant la réaction électrochimique de dissolution du métal.

- **Inhibiteurs cathodiques**

Les inhibiteurs cathodiques de même façon que les inhibiteurs anodiques mais sur les sites cathodiques, tel que Bi et Sb bloquent la réaction de réduction par la formation d'un film par précipitation.

- **Inhibiteurs mixtes**

Ils agissent sur les anodes et les cathodes. Ainsi l'hydrogénocarbonate de calcium forme du carbonate de fer sur les anodes et de l'hydroxyde de calcium sur les cathodes.

3.12.3. Classification selon le mode de protection

- **Inhibiteurs d'adsorption**

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules se fixent sur une surface solide depuis une phase gazeuse, liquide ou une solution solide.

Cette surface a une tendance à capter les atomes et les molécules se trouvant à proximité.

Ce sont des substances organiques du type monoamines ou polyamines qui affectent les sites cathodiques et les sites anodiques en même temps.

- **Inhibiteurs filmant**

Cette forme d'inhibition traduit la formation d'un film tridimensionnel entre les cations métalliques et les molécules d'inhibiteur. Le zinc et les sels de calcium sont des exemples des inhibiteurs filmant cathodiques tandis que le benzoate est anodique.

- **Inhibiteurs en phase vapeur (volatiles)**

Les inhibiteurs de corrosion volatiles sont des composés qui sont transférés dans un environnement fermé au site de corrosion par volatilisation.

Si le produit de corrosion est volatil, il se volatilise dès sa formation, laissant ainsi la surface métallique sous-jacente exposée pour une attaque ultérieure. Cela provoque une corrosion rapide et continue. Exemple, oxyde de molybdène (MoO_3), le produit de corrosion par oxydation du molybdène est volatil. Les sels de dicyclohexylamine, cyclohexylamine et hexaméthylène amine sont utilisés en tant qu'inhibiteurs de corrosion volatils.

Méthode :

Voici les grandes étapes d'un calcul de vitesse de corrosion par la méthode de Tafel :

1. Réaliser des courbes de polarisation anodique et cathodique sur le matériau et dans le milieu d'intérêt. Cela permet d'obtenir les pentes Tafel anodique (β_a) et cathodique (β_c).
2. Déterminer le courant de corrosion (I_{corr}) et le potentiel de corrosion (E_{corr}) à partir des courbes de polarisation. En général I_{corr} se mesure au point où les deux courbes se croisent.
3. Calculer la densité de courant de corrosion (j_{corr}) en divisant I_{corr} par la surface d'électrode étudiée.
4. Appliquer l'équation de Stern-Geary pour calculer la vitesse de corrosion :

$$j_{\text{corr}} = B/R_p$$

$$\text{Avec } B = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2.303 \cdot (\beta_a + \beta_c)}$$

Où R_p est la résistance de polarisation qui peut se déduire des pentes Tafel.

5. Convertir la densité de courant j_{corr} (en A/ cm²) en vitesse de corrosion V_{corr} (En mm/an) via la relation :

$$V_{corr} = K \cdot j_{corr}$$

Où K est une constante qui dépend du matériau et des unités.

Pour l'exemple d'un acier au carbone en eau acide :

- $\beta_a = 120$ mV/décade
- $\beta_c = 300$ mV/décade
- $j_{corr} = 0.1$ mA/ cm²
- $K = 3.27$ mm.g/μA.cm.an

On obtient alors : $V_{corr} = 3.27 \cdot 0.1 = 0.327$ mm/an

Bien sur en pratique, il faudrait effectuer les mesures électrochimiques réelles plutôt que de prendre des valeurs typiques. Mais cela illustre l'utilisation de la méthode de Tafel pour estimer une vitesse de corrosion. N'hésitez pas si vous avez des questions!

3.13. Les étapes d'un calcul de corrosion par la méthode de Tafel :

Avec ammoniac (inhibiteur) :

- Diamètre de la calandre : à préciser
- ÉPAISSEUR/ 12 MM
- Matériau : Acier au carbone SB42.
- Milieu : Vapeurs condensables/incondensables
- Température : 100 à 60°C
- Pression : Vide (à préciser)
- pH = 7,0

Hypothèses pour les pentes de Tafel (à ajuster selon mesures expérimentales) :

- b_a (pente Tafel anodique) = 60 mV/dec
- b_c (pente Tafel cathodique) = 120 mV/dec

Constantes :

- $K = 3272$ mm.A/cm.an (constante électrochimique pour acier)
- $p = 7.85$ g/cm³ (masse volumique acier)

Étapes de calcul :

1. Réaliser une courbe de polarisation à pH 7,0 dans les conditions de température et pression données.
2. Déterminer sur cette courbe :

- Le potentiel de corrosion E_{corr} .
 - La densité de courant de corrosion j_{corr} .
 - Vérifier les pentes de Tafel ba et bc .
3. Calculer la constante B de l'équation de Stern-Geary : $B = (ba \cdot bc) / [2,3 \cdot (ba + bc)]$
 4. Calculer la résistance de polarisation R_p : $R_p = B / j_{corr}$
 5. Vérifier j_{corr} par la relation de Stern-Geary : $J_{corr} = B / R_p$
 6. Convertir j_{corr} en vitesse de corrosion V_{corr} (mm/an) : $V_{corr} = K \cdot j_{corr} / \rho$

Par exemple, si à pH 7,0, on mesure :

- $E_{corr} = -620$ mV/ ECS
- $j_{corr} = 25$ μ A/cm²
- Avec $B = 17,4$ mV (calculé)

On aura/

- $R_p = 696$ Ohm.cm²
- Et $V_{corr} = 0,105$ mm/an

Cette vitesse de l'ordre de 0,1mm/an à pH 7,0 serait relativement faible et acceptable pour cette application.

Absence Ammoniac(inhibiteur) :

- Diamètre de la calandre : à préciser
- Épaisseur : 12mm
- Matériau : Acier au carbone SB42
- Milieu : vapeurs condensables/incondensables
- Température : 100 à 60°C
- Pression : Vide (à préciser)
- pH=4,7

Hypothèses pour les pentes de Tafel (à ajuster selon vos mesures) :

- ba (pente Tafel anodique) = 60 mV/dec
- bc (pente Tafel cathodique) = 120 mV/dec

Constantes :

- $K = 3272$ mm.A/cm.an (constante électrochimique pour acier)
- $\rho = 7,85$ g/cm³ (masse volumique acier)

Étapes de calcul :

1. Réaliser une courbe de polarisation à pH 4,7 dans les conditions données.

2. Déterminer sur cette courbe :
 - Le potentiel de corrosion E_{corr} .
 - La densité de courant de corrosion j_{corr} .
 - Vérifier les pentes de Tafel ba et bc
3. Calculer la constante B de l'équation de Stern-Geary :

$$B = \frac{ba \cdot bc}{2,3 \cdot (ba + bc)}$$
4. Calculer la résistance de polarisation R_p : $R_p = B / j_{corr}$
5. Vérifier j_{corr} par la relation de Stern-Geary : $j_{corr} = B / R_p$
6. Convertit j_{corr} en vitesse de corrosion V_{corr} (mm/an) : $V_{corr} = K \cdot j_{corr} / \rho$

Par exemple, si à pH 4,7, on mesure :

- $E_{corr} = -580$ mV/ ECS
- $J_{corr} = 120$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
- Avec $B = 17,4$ mV (calculé)

On aura :

- $R_p = 145$ Ohm.cm²
- Et $V_{corr} = 0.51$ mm/an

3.14. Conclusion :

La corrosion à plusieurs aspects et mécanismes qui se réunissent dans les mêmes conséquences qui en résultent : pertes économiques. La protection contre la corrosion est primordiale afin de préserver le patrimoine et l'environnement.

Chapitre IV ANALYSES ET DISCUSSION

4.1.Introduction

Les échangeurs de chaleurs E14 A est utilisés comme un pré-condenseur (ou condenseur préliminaire) du système de création de vide. Ce échangeur assure la condensation primaire des vapeurs aspirés par le système d'éjecteurs depuis la tête de colonne de distillation sous vide C101. (Voir description unité 100 chapitre I)

Plusieurs fuites d'eau sont survenues séparément dans les calandres E14 A perturbant ainsi les conditions de production car ces fuites ont cassé le vide.

L'inspection des calandres avec la technique d'ultrasons a révélé une importante perte d'épaisseur sur les génératrices inférieures des deux calandres allant jusqu'à la perforation de la tôle.

Ce travail a pour but de déterminer les causes de cette dégradation des calandres et de proposer des solutions de protections.

4.2.Le condenseur E14 A

L'échangeur E14 A est l'échangeur tubulaire à faisceau et calandre de type AJS décrits dans le chapitre II. Les tubes des faisceaux sont en titane de nuance ASTM B338 Gr2, les plaques tubulaires en alliage aluminium bronze ASTM B171 et les calandres en acier au carbone SB 42 Gr60 N.

4.2.1.Spécifications du matériau utilisé pour les calandres E14 A

L'acier SB 422 Grade 60 est un acier au carbone normalisé à grains fins. Cet acier est connu pour son excellente ténacité, sa résistance à la fissuration et sa soudabilité pour les récipients sous pression à moyenne et basse température. Il est largement utilisé dans l'industrie pétrolière pour en fabriquer des chaudières, des compresseurs et des récipients sous pression.

4.2.2.Composition chimique

Tableau IV-1 Composition chimique de l'acier SA 516 Gr60

L'élément	Symbol e chimiqu e	Teneur (%)	L'élément	Symbol e chimiqu e	Teneur (%)
Carbone	C	0.145	Cuivre	Cu	0.03
Silicium	Si	0.3	Nickel	Ni	0.03
Manganèse	Mn	1.01	Molybdène	Mo	0.016
Phosphore	P	0.014	Niobium	Nb	0.001
Soufre	S	0.005	Titane	Ti	0.003
Aluminium	Al	0.043	Vanadium	V	0.004
Chrome	Cr	0.11		-	-

4.2.3.Propriétés mécaniques

Tableau IV-2 Propriétés mécaniques de l'acier SA 516 Gr60

Propriétés	Valeur
Résistance à la traction (MPa)	342
Limite Elastique (MPa)	474
Allongement en 200mm (%)	28.2
Résilience	164

4.2.4. Equivalence normative

Tableau IV-3 Equivalence normative de l'acier SA 516 Gr60

Standard	Description
ASTM/ASME	A/SA561-Grade 60
DIN Standard	DIN 17155 HII
British Standard	BS1501-161-430A
Normes européenne	EN10028 P265GH

4.2.5. Traitement thermique

L'acier a subi un traitement de normalisation à une température de 910 +/- 10 ° C avec un temps de maintien de 30 min/Inch et refroidissement à l'air libre.

4.2.6. Paramètres de service

Tableau IV-4 paramètres de services de E114 A/B

ECHANGEUR E114	CALANDRE	FAISCEAU	UNITE
PRESSION DE CALCUL	2,5/ Vide	6 , 5	BARS
TEMPERATURE	150	100	° C
SUREPAISSEUR	6	0	M M
RADIOGRAPHIE	OUI	OUI	
TRAITEMENT THERMIQUE	NON	NON	
PRESSION D'EPREUVE	5,0	13,0	BARS
VOLUME INTERIEUR	3,27	1,635	M 3
NATURE DE FLUIDE	VAPEUR DE TETE DE COLONNE	EAU DE REFROIDISSEMENT	
CODE	ASME-VIII/1 TEMA-R		

4.3.Travail effectué

4.3.1.Inspection des calandres

La calandre A en service contenait déjà plusieurs patches de réparation.



Figure IV-1 Patches de réparations sur la calandre E14 A

Des prises d'épaisseur ont été effectuées sur la calandre A en service et l'ancienne calandre B mises dans l'espace de stockage.

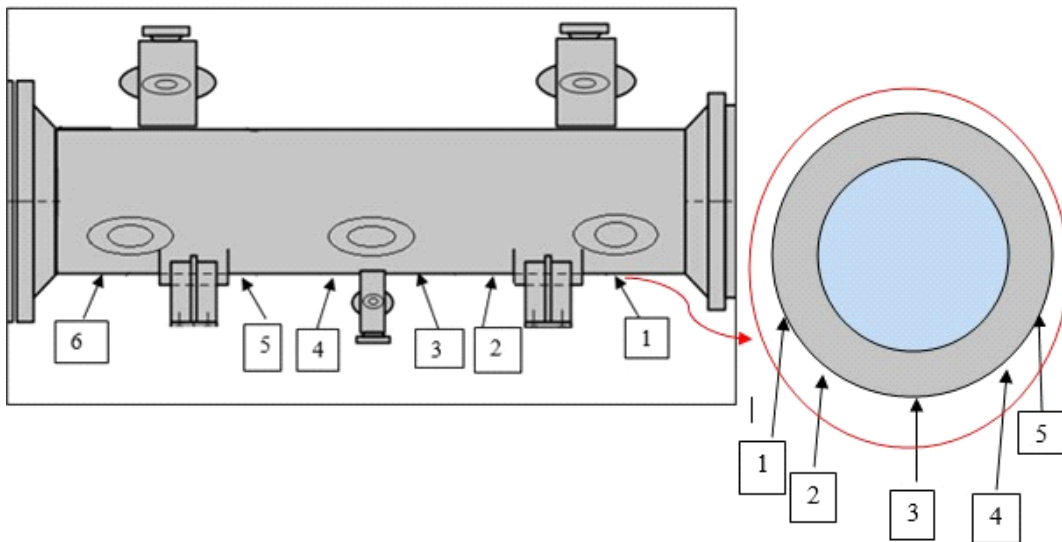


Figure IV-2 points de mesures d'épaisseur

Les prises d'épaisseur ont montré que l'amincissement est très important et localisées dans les génératrices inférieures des deux calandres suivant une bande longitudinale à un niveau un peu plus bas des piquage de sortie vapeur.

Tableau IV-5 les valeurs des prises d'épaisseur de la calandre E14 A

Position de mesure					
Points de mesure	1	2	3	4	5
1	10.64	5.90	6.90	4.80	10.80
2	11.08	8.20	9.40	7.36	11.00
3	10.70	7.30	8.90	6.45	10.81
4	10.47	4.30	10.50	3.60	10.25
5	10.35	4.95	8.70	5.65	10.16
6	10.18	3.99	6.30	4.37	10.07

L'épaisseur de la paroi est inférieure à la valeur de l'épaisseur critique (6 mm).

Les vitesses de corrosion calculées à partir des mesures précédentes et selon API 510 montrent que la corrosion des calandres est très sévère.

4.3.2.L'inhibiteur de corrosion

Le manuel de l'unité 21 indique l'utilisation de l'inhibiteur de corrosion.

La ligne d'injection des inhibiteurs existe et paraît en bon état. La pompe d'injection est contrôlée par les services concernés. L'utilisation de l'inhibiteur est intermittente selon la disponibilité. Durant notre séjour au sein de la raffinerie ce produit n'était pas disponible et donc nous n'avons pas l'occasion d'étudier son efficacité.

4.3.3.Analyses du fluide condensé

Des prélèvements sont pris régulièrement depuis la jambe barométrique menant les condensats des échangeurs vers le ballon D 110. Ces prélèvements sont analysés au laboratoire pour mesurer le pH, la concentration des chlorures Cl⁻, la concentration du fer et la conductivité.

Les résultats des analyses révèlent un pH entre 5 et 5,5 en absence d'inhibiteurs de corrosion et une présence de fer dans le condensat.

4.4.Discussion des résultats

D'après les mesures d'épaisseurs et de l'analyse des condensats, et en se référant aux normes et études préalables, nous supposant que la dégradation survenue sur les calandres E14 A est due à une combinaison de plusieurs mécanismes de corrosion à savoir :

- La corrosion par l'acide chlorhydrique HCl.

- La corrosion par l'acide carbonique CO₂.
- L'érosion corrosion.

l'échangeurs A constitue le premier point de condensation des vapeurs de tête de colonne de distillation sous vide. Ces vapeurs contiennent des sels inorganiques tels que MgCl₂ et CaCl₂ qui réagissent, en contact avec l'eau condensée, pour former l'acide chlorhydrique. Les premières gouttelettes condensées, qui sont très acides, conduisent à une corrosion généralisée ou localisée par piqures quand l'acide peut se condenser sur la paroi interne. L'acide chlorhydrique peut également se combiner avec l'ammoniac NH₃ pour former le chlorure d'ammonium NH₄Cl qui se dépose sur la surface du métal pour créer une corrosion localisée sous dépôt.

Le dioxyde de carbone contenu dans les vapeurs est nocif que quand il est dissous dans l'eau, l'acide carbonique est ainsi formé. Cet acide est également plus corrosif à son point de rosée où il cause une corrosion généralisée et localisée par piqures. L'oxydation du fer avec l'acide carbonique produit les carbonates de fer qui se déposent sur la surface du métal d'une manière instable et non uniforme pouvant ainsi provoquer une corrosion localisée appelé « mesa ».

Les vitesses et l'impact de la vapeur absorbée par le système d'éjection sur la surface du métal contribue à l'accélération des mécanismes de corrosion cités ci-dessus.

Figure IV-3 zones de fortes dégradations

4.5.Recommandations

- L'utilisation des inhibiteurs de corrosion préconisés, des agents neutralisant pour contrôler le pH, des agents filmant pour protéger la surface du métal.
- L'utilisation des matériaux résistants à cette corrosion lors du changement des équipements : le titane et certains alliages de nickel ainsi que l'acier inoxydable duplex 2205 résistent à ces types de corrosion, un plaquage (cladding) interne, avec un de ces alliages, peut être également utilisé.
- L'utilisation d'un revêtement non métallique : des matériaux organiques appliqués par pulvérisation constituent une bonne protection contre les agents corrosifs. La Belzona « 1521 » est un exemple de revêtement qui peut être utilisé (annexe B).

4.6. Conclusion

La corrosion avancée le calandre E14 A est principalement due à l'effet combiné des acides chlorhydrique et carbonique condensés à partir de la vapeur de tête de colonne de distillation. Ces deux composés, notamment à leurs points de rosées, sont très nocifs et provoquent des corrosions généralisée et localisée par piqure et sous dépôt. La lutte contre cette dégradation consiste à l'utilisation des inhibiteurs neutralisants et filmant pour protéger le métal. D'autres solutions peuvent être envisagées tel que le changement de matériau utilisé vers d'autres matériaux plus résistant ou encore l'utilisation des revêtements non métalliques pour isoler la surface du produit corrosifs.

Conclusion générale

Le présent travail a été consacré à l'étude de corrosion la calandre E14 A dans l'unité 21 de distillation sous vide au sein de la raffinerie d'Arzew. Le but de cette étude était de définir les éventuels causes et facteurs conduisant à cette corrosion et de déterminer les solutions et les actions nécessaire afin de protéger les équipements.

L'échangeur thermiques sont des équipements très répandu dans l'industrie pétrolière et gazière. Leur importance revient à la flexibilité de leurs designs. Cette variété dans la technologie de conceptions échangeur de chaleur a permis aux industriels d'optimiser la consommation d'énergie thermique en intégrant l'échangeur dans tous les procédés.

Cependant, l'exploitation l'échangeur thermiques dans le domaine de raffinage est délicate à cause de la nature des produits très corrosifs dans ces secteurs. C'est pour cela que l'inspection préventive périodique est primordiale.

En effet, la corrosion est considéré comme l'ennemi numéro un des métaux et alliages dans une raffinerie. Ainsi les aciers au carbone sont fortement affectés par plusieurs mécanismes de corrosion selon l'environnement d'utilisation. La dégradation par corrosion conduit à des pertes économiques importantes et peut générer des dangers menaçant l'environnement et la sécurité des gens si elle n'est pas maîtrisée. La protection contre la corrosion s'avère donc une priorité et une exigence pour les exploitants.

Pour arriver à comprendre les causes de la corrosion la calandre E14 A, et après avoir consulter les dossiers techniques et les manuelles opératoires de l'unité, nous avons procédé à une inspection externe de ces équipements avec des mesures d'épaisseur par ultrasons pour limiter les régions de concentrations de corrosion. Nous avons également fait plusieurs analyses sur des échantillons des vapeurs condensés pour s'informer sur la composition et l'acidité. Finalement nous avons contrôlé le système d'injection des inhibiteurs déjà installé.

L'analyse des prises d'épaisseur obtenus ont montré que la dégradation est située dans les génératrices inférieures des calandres dans un niveau un plus bas des piquages de sortie de vapeur. L'amincissement est généralisé sur une bande longitudinale à ce niveau et dans les deux côtés.

Les résultats d'analyses des condensats ont indiqué un pH situé entre 5 et 5,5, la présence de chlorure à une concentration > 10 ppm et de fer.

Le contrôle de système d'injection des inhibiteurs a montré que celui-ci est en bonne états mais à l'arrêt à cause d'indisponibilité des inhibiteurs.

En se basant sur ces données et en se référant aux normes et recherches relatives nous estimons que la corrosion la calandre E14 A est due à la condensation des vapeurs acides contenant l'acide chlorhydrique et l'acide carbonique sur la surface du métal. Tandis que l'érosion contribue à l'accélération des mécanismes de corrosion en détruisant les couches déposées.

Pour lutter contre ce type de dégradation nous recommandons la réutilisation des inhibiteurs de corrosion filmant et neutralisant. L'application d'un revêtement résistant et isolant sur la surface intérieure le calandre peut être également une solution, La Belzona « 1521 » est un des exemples des revêtements pouvant être appliqué.

Pour les nouvel la calandre, on recommande d'étudier la possibilité d'utilisation d'un acier au carbone plaqué (cladding) avec un acier inoxydable duplex 2205.

Le monitoring, le suivi et l'inspection préventive continus des équipements industriels sont des exigences afin d'assurer un bon déroulement de la production et d'éviter tous dangers pouvant menacés la sécurité du personnel et du patrimoine.

Bibliographie

[1] A. BONTEMPS, A. GAREIGUE, CH. GOUBIER, J. HUETZ, CH. MARVILLET et R. VIDIL « Description des échangeurs de chaleur », technique de l'ingénieur [B 2 341].

[2] FUNDAMENTALS OF HEAT EXCHANGER DESIGN Ramesh K. Shah 1981.

[3] 2005 ENSPM Formation Industrie - IFP Training, Division 2-1/B; brochure « MATÉRIEL THERMIQUE : TECHNOLOGIE ET UTILISATION DES ÉCHANGEURS »

[4] TEMA, "Standards of Tubular Exchangers Manufacturers Association", N.Y., édition 8

[5] 2005 ENSPM Formation Industrie - IFP Training , C 7-2/A; brochure « MATÉRIAUX METALLIQUE-CORROSION INDUSTRIELLE A:APPAREILS A PRESSION – CORROSIONDES METAUX »

[6] D. Landolt, Corrosion et Chimie de Surface des Matériaux, Traité des Matériaux 12, Edition Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993.

[7] Imane Bouali. Étude d'inhibiteurs de corrosion métallique à base d'orthophosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés: synthèse, caractérisations et applications. Matériaux. Université de Lorraine; Université Caddi Ayyad, Marrakech (Maroc), 2018. Français. NNT: 2018LORR0118. tel01887184)

[8] A.Marie H.Aubriot et B.Pieraggi : Oxydation des matériaux métalliques, comportement à haute température, Lavoisier, 2003.

[9] API 571 Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry APIRECOMMENDED PRACTICE 571 SECOND EDITION, APRIL 2011

[10] Corrosion in the crude distillation unit overhead line: Contributors and solutions Philipp SCHEMPP, Silvio KÖHLER, Marcus MENZEBACH, Karsten PREUSS, Micha TRÖGER EUROCORR 2017.

[11] François ROPITAL Corrosion des matériaux dans l'industrie pétrolière 2010 "techniques del'ingénieur" COR750 v1.

[12] "Crude Distillation Unit – Distillation Tower Overhead System Corrosion", NACE International Publication 34109 (Task Group 342), NACE International, Houston, USA (2009.)

[13] Heidersbach R (2011) Metallurgy and Corrosion Control on oil and Gas Production. JohnWiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey, USA