

# Chapitre I

---

généralités sur la présence du  
mercure dans GN et les méthodes  
d'élimination.

---

### **I.1. Introduction :**

Le gaz naturel est utilisé principalement comme combustible et comme matière première dans les industries. Il est utilisé dans les chaudières domestiques, les chauffe-bains, les cuisinières. Comme combustible industriel, Il est utilisé dans la fabrication de la brique, du ciment, de la céramique et dans les fours à briques, il est utilisé aussi dans la fabrication du verre, pour produire la vapeur dans les chaudières à eau, comme source propre de chaleur pour la stérilisation des instruments et des aliments de transformation. , il est utilisé aussi comme matière première dans la fabrication de produits pétrochimiques, principalement de l'hydrogène, du soufre, du carbone noir, de l'ammoniac, et de l'éthylène. L'ammoniac est utilisé dans la fabrication d'engrais et comme matière première secondaire pour la fabrication d'autres produits chimiques, y compris l'acide nitrique et l'urée [1].

Le gaz naturel est généralement considéré comme un combustible fossile non renouvelable [2]. Il a été généré au cours des temps géologiques par la décomposition des restes animaux et végétaux (débris organiques) qui s'est produite au cours de millions d'années. [3]

L'Algérie est l'un des premiers exportateurs du gaz naturel dans le monde, de l'investissement très larges ont été miss en place dans ce domaine industriel. En fait l'exploitation et la vente du gaz naturel algérien constitueront certainement la source de revenue la plus importante du pays pour les années à venir. Cependant, le gaz naturel, pour des raisons géographiques, doit être liquéfié pour être transporté après par méthaniers vers les pays consommateurs (USA, Japon, Europe...). [4, 5]

Ce type d'industrie nécessite une technologie de pointe car la liquéfaction du gaz naturel exige des équipements spéciaux résistant à des basses températures allant jusqu'à - 162°C. Les alliages d'aluminium se révèlent les plus adéquats à de telles applications grâce à leurs propriétés inattendues dans le domaine cryogénique et la maîtrise croissante de leur industrie. [6]

Cependant, et à la suite d'incidents observés sur la ligne de liquéfaction N°10 à l'usine de Skikda en 1973, de nombreuses recherches ont été menées par Sonatrach en collaboration avec des compagnies étrangères pour comprendre et solutionner les causes de cette catastrophe. Elles ont toutes abouti à une corrosion des échangeurs en alliage d'aluminium par le mercure. En fait, le gaz naturel contient beaucoup d'éléments indésirables

qui perturbent le fonctionnement des équipements, notamment le CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et les métaux lourds comme le mercure [7, 8].

En plus de sa nocivité, le mercure est un métal qui attaque fortement les métaux avec lesquels il est en contact en formant des amalgames. Les alliages d'aluminium sont parmi les plus touchés par ce phénomène. [9, 10]

Ce chapitre nous énumère les différents gisements de gaz naturel, contaminés par le mercure dans le monde, les propriétés physico-chimiques du mercure, ses effets de corrosion sur l'aluminium, les techniques mises au point pour sa détection ainsi que les différentes méthodes utilisées pour son élimination.

## **I.2 Présentation Du Complexe : [11]**

Le complexe GL2/Z comprend trois (03) zones essentielles :

### **I.2.1. ZONE 1 : Utilités**

Les utilités constituent une zone importante au sein du complexe GL2/Z. Elles permettent d'assurer la fourniture de tous les besoins pendant le démarrage et la marche normale des trains de liquéfaction.

#### **I.2.1.1. Source d'énergie :**

La vapeur d'eau est la source d'énergie choisie pour le complexe (trois chaudières haute pression 62 bar et une chaudière basse pression 4,5 bar)

#### **I.2.1.2. Source de refroidissement :**

L'eau est la source de refroidissement transportée par un ensemble de six (06) pompes de grande puissance de 175000 m<sup>3</sup>/h.

#### **I.2.1.3. Production d'électricité :**

La production d'électricité est assurée par trois (03) alternateurs entraînés par des turbines à vapeurs. Les turbo-alternateurs fournissent l'énergie de 20 MW par générateur.

#### **I.2.1.4. Unité de dessalement :**

Elle permet de produire l'eau distillée à l'alimentation des chaudières de 225 m<sup>3</sup>/h.

#### **I.2.1.4. Production d'air comprimé :**

Une grande partie de l'instrumentation du complexe est pneumatique. La production de l'air comprimé est assurée par un ensemble de quatre (04) compresseurs et d'un compresseur d'air secours.

#### **I.1.2. ZONE 2 : Process**

Cette zone est composée de six (06) trains qui produisent 9000 m<sup>3</sup>/jour/train du GNL. Chaque train dispose de sa propre production de vapeur, sa propre section de décarbonatation, de séchage et de liquéfaction des hydrocarbures.

#### **I.1.3. ZONE 3 : Terminal**

C'est la zone de stockage et de chargement, elle contient trois (03) réservoirs de GNL d'une capacité de 100000 m<sup>3</sup>, deux (02) réservoirs de gazoline d'une capacité de 14500 m<sup>3</sup>.

Une station de pompage de GNL d'une capacité de 10000 m<sup>3</sup>/h.

Deux (02) quais d'expédition avec dix (10) bras de chargement.

Un réseau d'annexe comprenant les systèmes d'épuration pour les torches et le brûlot.

### **I.3. Gaz Naturel :**

#### **I.3.1. Définition :**

Le gaz naturel est un mélange d'hydrocarbures légers comprenant du méthane (CH<sub>4</sub>) en grande proportion ainsi que d'autres hydrocarbures gazeux tels que l'éthane, le propane, le butane, le pentane et le Hexane en proportion décroissante. Sa composition révèle en outre suivant les cas, la présence d'hélium, d'azote, de gaz carbonique, sulfure, de la vapeur d'eau et des traces des métaux lourds (mercure...). La genèse du gaz naturel est tout à fait analogue à la genèse du pétrole (qui est un mélange d'hydrocarbures lourds) et résulte de la décomposition de la matière organique essentiellement sous-marine déposée au cours des époques géologiques et en forme sous les couches sédimentaires. C'est la raison pour laquelle les couches dans lesquelles se trouvent piégé du gaz naturel sont en général plus profondes.[12, 13]

Une certaine quantité du gaz naturel se présente toujours en association avec les gisements de pétrole, c'est le cas par exemple à HASSI MESSAOUD.

### I.3.2. Origine du Mot « Gaz Naturel » :

Au moyen âge, dès le XVIème siècle le gaz naturel était connu en Europe, en France on cite une curieuse fontaine qui brûle près de Grenoble, si le mot « gaz » a été forgé par le savant FLUMAND JAN BAPTISTE HELMONT vers 1609, l'expression « gaz naturel », a été imposée quelques années plus tard en 1795 par un autre savant italien LAZZARO SPALLANZANI, cette nouvelle appellation fut adoptée au USA pour désigner le méthane, mot qui n'existait pas encore. Enfin le chimiste allemand AUGUSTE VON HOFFMANN proposa en 1865 le nom de méthane pour le gaz de marais.

### I.3.3. Les Composants du Gaz : [14]

Le gaz naturel provenant de HASSI R'MEL à liquéfier a la composition regroupés dans le tableau I-1 ainsi que ses propriétés physiques dans le tableau I-2.

**Tableau I- 1.** La composition moyenne du gaz naturel de HASSI R'MEL

COMPOSANTS	CHARGE LEGERE (%)	CHARGE MOYENNE ( %)	CHARGE LOURDE (%)
Azote N <sub>2</sub>	6	4,44	3,33
Hélium He	0,21	0,15	0,11
Dioxyde du carbone CO <sub>2</sub>	0,18	0,24	0,30
Méthane CH <sub>4</sub>	84,72	85,30	84,78
Ethane C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	6,77	7,29	7,90
Propane C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1,48	1,73	2,15
Isobutane iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,20	0,26	0,40
Butane nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0,30	0,40	0,50
Isopentane iC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,07	0,09	0,16
Pentane nC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0,07	0,10	0,17
Hexane nC <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0	0	0,20
TOTAL	100	100	100

**Tableau I-2.** Propriétés physiques du GN à l'alimentation des trains.

Poids moléculaire	18,88 g/mol
Teneur en eau	50 ppm
Teneur en mercure	50 – 100 µg/m <sup>3</sup>

## **I.4. Le Mercure :**

### **I.4.1. Définition [15]**

Le mercure est un métal lourd présent naturellement dans l'environnement sous différentes formes chimiques.

A température ambiante, sa forme pure, le mercure élémentaire, est liquide et a tendance à former lentement des vapeurs de mercure au contact de l'air. Dans la nature, le mercure se retrouve plus souvent sous forme de mercure inorganique et de mercure organique.

Des phénomènes naturels (ex : l'activité volcanique, l'érosion des roches) et certaines activités humaines (ex : l'exploitation minière, la fabrication et l'utilisation de combustibles) peuvent provoquer des rejets de mercure dans l'environnement. Une fois rejeté, le mercure peut alors facilement voyager entre air, eau et sols, pouvant passer d'une forme à une autre du fait de certains procédés naturels.

Le mercure peut avoir des effets néfastes sur les organismes vivants et sur l'environnement.

Ces effets dépendent de la forme sous laquelle se présente le mercure ainsi que de la dose d'exposition.

### **I.4.2. les propriétés du mercure :**

Le mercure tire son symbole Hg du mot grec latinisé hydrargyrique (argent liquide). Le mot actuel a été introduit au VI<sup>e</sup> siècle par les alchimistes qui le représentaient par le symbole de la planète mercure. A température ordinaire, le mercure est le seul métal rencontré à l'état liquide. C'est un élément du groupe II du tableau périodique, sa masse atomique est de 200,61g et son noyau atomique est d'environ 1,54 Å. [16]

#### I.4.2.1. Propriété général :

**Tableau I-3 :** Propriété général [16, 17]

Noms	Mercure
$z$ Symbole	$_{80}\text{Hg}$
Série chimique	métaux de transition
Groupe, période, bloc	12,6, d
Masse volumique	13 579,40 kg/m <sup>3</sup>
Dureté MOHS	1 ,5
Couleur	Argenté blanc

#### I.4.2.2. Propriété atomique:

**Tableau I-4 :** Propriété atomique [17, 18]

Masse atomique	200,59 u
Rayon atomique	150 (171) pm
Rayon de covalence	149 pm
Rayon de van der Waals	155pm
Configuration	(Xe) 4f <sup>14</sup> 5 d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>
Electrons par niveau d'énergie	2, 8, 18,32 ,18 ,2
Structure cristallisé	Rhombohedral
Etats d'oxydation	2 ,1

#### I.4.2.3. Propriétés physiques et chimiques : [17]

Sous les conditions normales de température et de pression, c'est le **seul métal à l'état liquide**. Nous tons également qu'il s'agit du seul métal dont la température d'ébullition est inférieure à 650 °C. le point triple du mercure, à -38,83 44 °C, est un point fixe de l'échelle internationale des températures (ITS-90).Les vapeurs de mercure sont nocives .On notera que le mercure est le seul élément en dehors de gaz rares à exister sous forme de vapeur monoatomique Hg<sup>0</sup>. La pression de vapeur saturante p\* du mercure est donnée en kilopascals par les formules suivantes :

- $\text{Log } p^* = 7,149 - 3212,5 / T$  entre 273 et 423 k
- $\text{Log } p^* = 7,003 - 0,000197 (T-273)-3141.33/T$  entre 423 et 673 k

Le mercure forme facilement **des alliages avec presque tous les métaux** communs à l'exception du fer, du nickel et du cobalt. L'alliage est également difficile avec le cuivre, le platine et l'antimoine. Ces alliages sont communément appelés amalgames. Cette propriété du mercure a de nombreux usages.

**Tableau I-5 :** Solubilité des métaux dans le mercure à 18 – 20°C (g/100 g de mélange). [16]

Métal	S	Métal	S
Aluminium	0,003	Gallium	1,3 (35°)
Argent	0,042	Indium	56,5
Calcium	0,30	Lanthane	$9.10^{-3}$
Chrome	$< 4.10^{-7}$	Nickel	$< 2.10^{-6}$
Cobalt	$< 1.10^{-6}$	Or	0,13
Cuivre	$2.10^{-3}$	Platine	$2.10^{-2}$
Fer	$1,5.10^{-6}$	Plomb	1,3
Sodium	0,68	Thallium	42,8
Potassium	0,80	Zinc	2,15

**Tableau I-6 :** Propriété physiques [17, 19, 20]

Etat ordinaire	liquide
volume molaire	$14.09 \times 10^{-6}$
pression de vapeur	0.0002
vitesse de son	1407 m/s
densité	$13.5956 \text{ g/cm}^3$
chaleur spécifique	0.1397 J/gK
viscosité ( $10^{-3} \text{ Pa.s}$ )	1.685
tension de surface	$480.3 \times 10^{-5}$

#### I.4.2.4. Aspects environnementaux

Le mercure est naturellement présent dans l'environnement, mais essentiellement dans les roches du sous-sol. Les principales sources naturelles d'émission dans l'environnement sont les volcans [21]. Dans le gaz naturel, le mercure est presque exclusivement sous sa forme



élémentaire, et présente à des taux inférieurs à la saturation ce qui laisse penser qu'il n'existe habituellement pas de mercure en phase liquide dans la plupart des réservoirs [22].

#### **I.4.3. Les teneurs tolérables en mercure:**

Dans le domaine industriel, le mercure peut être soit un poison à la réaction d'hydrogénation soit un catalyseur de la réaction de corrosion : tous les deux conduisent à des grosses pertes que l'industrie seule doit supporter le coût. [23]

Par convention, plus la teneur du mercure est faible dans le GN, moins sera son effet destructif sur les installations. Ainsi, les limites que peut supporter l'industrie ne doivent pas dépasser les  $0.01 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$  pour le gaz naturel et les 5 ppb pour le GN liquéfié. [6, 14]

Ces valeurs sont largement inférieures à celles considérées comme dangereuses pour la vie humaine. Les règlements OSHA (Occupational Safety and Health Administration) exigent que la teneur en mercure ne doive pas dépasser  $50 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$  pendant 8 heures de travail par jour. [24]

En fait, le mercure et ses espèces sont très toxiques. Sa vapeur et ses composés, même peu solubles, sont mortels à des doses de l'ordre de 0.5 à 1 g suivant l'individu et la nature du sel.

A noter enfin, qu'un certain nombre de composés organo-mercuriques, employés à des faibles doses, possèdent des propriétés thérapeutiques variées.

#### **I.5. Le mercure dans le gaz naturel**

Le mercure existe dans plusieurs gisements de gaz naturel avec des teneurs différentes, ceci est confirmé par plusieurs études. Sa présence a été détectée dans le gisement de Groningen en Hollande il y a plus de 25 ans, les analyses ont montré une concentration de l'ordre de  $180 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ , faisant de lui l'un des gisements les plus contaminés dans le monde. Le champ de WUSTRON en Allemagne contient environ  $2000 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ , un autre puits de Cymrique en Californie en contient des quantités atteignant l'état de saturation. [25]

Le mercure a été trouvé à l'état de traces dans plusieurs autres champs. Ainsi, on a pu signaler sa présence en Australie, Indonésie, Malaisie, TAILLANDE, les états indépendants de Commonwealth, en Afrique du nord - notamment l'Algérie et la Libye, Chili, Venezuela, Canada, dans plusieurs états d'Amérique (Kansas, Texas, Colorado, Oklahoma et le

Wyoming) et aussi en chine et au large de l'Irlande. On donnera dans le tableau suivant la teneur en  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$  de mercure dans les gisements les plus connus dans le monde. [25]

**Tableau I-7 : Le mercure dans les gisements mondiaux. [25]**

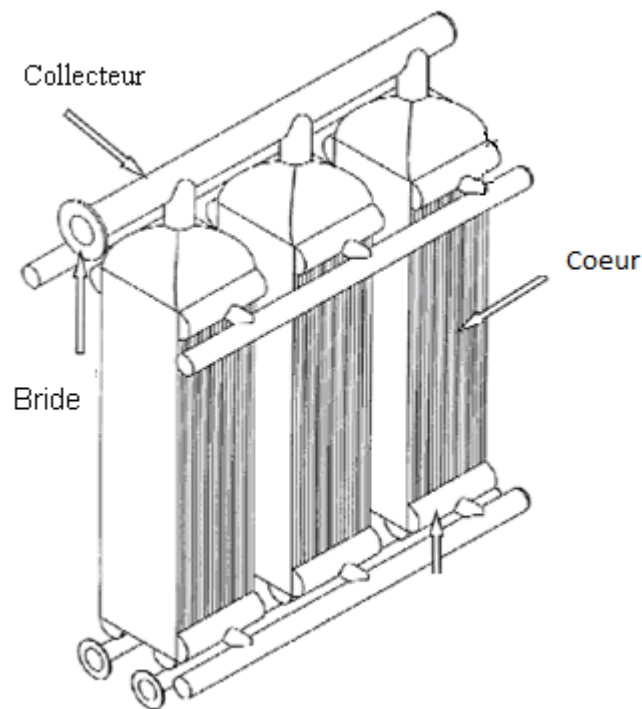
Localisation	Teneur ( $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ )	Localisation	Teneur ( $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ )
Amérique du sud	69 à 119	Afrique	0.02 à 0.16
Amérique du nord	0.0005 à 40	Indonésie	200 à 300
Moyen orient	1 à 9	Allemagne	15 à 450
Extrême orient	0.02 à 193	Hollande	180

Les teneurs en mercure dans le gaz naturel Algérien, comparé à celles des gisements mondiaux sont moyennes. En effet à la sortie des puits de Hassi-R'mel, le gaz naturel contient du mercure avec des concentrations variant entre 50 et 100  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ . [25]

Après un prétraitement sur le champ, la teneur en mercure est abaissée jusqu'à des valeurs comprises entre 20 et 25  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ . Cette quantité se réduit continuellement pendant le transport du gaz naturel vers les unités GNL, et cela par effet d'absorption sur les parois du gazoduc. Les quantités relevées du gazoduc Arzew 24 est de 25  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ . En amont de l'usine de liquéfaction de Skikda ou d'Arzew, la teneur en mercure est inférieure à 10  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ . Le gaz liquéfié ne doit pas en contenir aucune trace, d'où la nécessité d'un démercureur. [25]

#### **I.6. Les forme d'attaque Hg dans les échangeurs de chaleur en aluminium**

Le mercure peut se produire en stock de gaz d'alimentation naturelle, souvent à des niveaux très bas, et peut parfois s'accumuler en quantité suffisante pour provoquer une crise sévère et un ai aurais fonctionnement en aluminium. Le système de refroidissement dans un processus de séparation des gaz est généralement un échangeur de chaleur à plaques en aluminium à ailettes voir la figure I-1. Les alliages en aluminium haute résistance qui contient du magnésium comme agent de renforcement mène des caractéristiques métallurgiques potentiellement sensibles à la fragilisation du métal liquide. [26]



**Figure I-1** : Echangeur de chaleur en aluminium

#### **I.6.1. Mécanisme de la fragilisation par le métal liquide [10]**

Le mercure se dépose dans les échangeurs de chaleur par condensation (en Hg liquide) de vapeurs de mercure dans le gaz ou par précipitation (en Hg solide) du mercure dissous dans l'hydrocarbure liquide. Les transitions de phase sont provoquées par le refroidissement de l'échangeur de chaleur lui-même ou par refroidissement externe par effet Joule-Thomson (JT). Le mercure peut s'accumuler dans l'équipement en aluminium soit sous forme liquide ou solide. Dans les cours d'eau froide, le mercure solide peut s'effectuer sur de longues distances et donc les dépôts de mercure se retrouvent souvent dans les zones d'écoulement limitées loin du point de condensation réel ou de précipitation. Les dépôts solides deviennent liquides lorsque des échangeurs de chaleur s'échauffent lors d'un arrêt ou un voyage.

La fragilisation par le métal liquide exige que le mercure sorte en phase liquide et en contact physique avec le métal, et pas seulement avec l'oxyde sur la surface. Les fissures dans les alliages d'aluminium de haute résistance propagent d'une manière inter-granulaire. Cette fragilisation est distincte de la corrosion sous contrainte en ce sens qu'aucun processus électrochimique purement n'est impliqué. Le mécanisme de la fragilisation par le métal liquide est illustré de manière simplifiée sur la figure I-2.

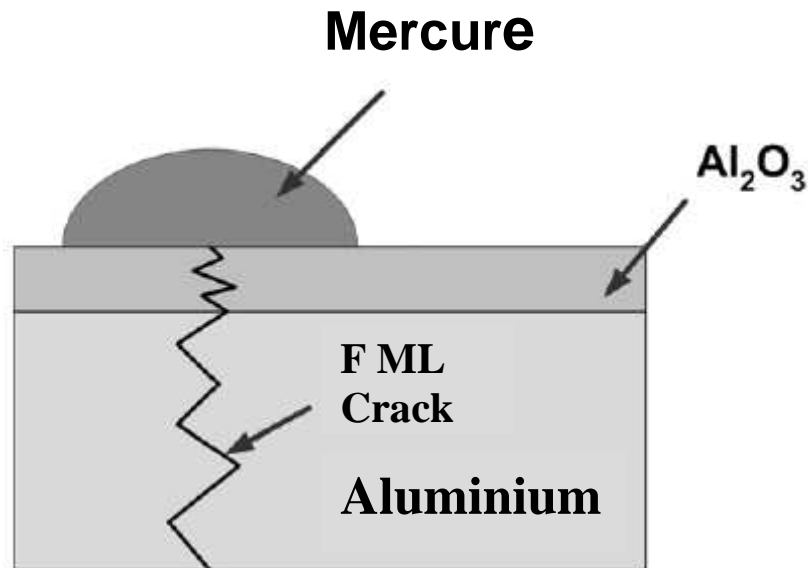


Figure I-2 - fragilisation du métal liquide de l'aluminium

Les ingrédients clés pour l'initiation et la propagation des fissures par le mécanisme de fragilisation par le métal liquide de l'aluminium sont les suivants :

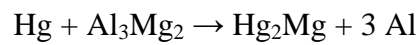
- La température doit être au-dessus du point de congélation du mercure ( $-38,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Ceci est nécessaire pour l'initiation et la propagation.
- Les contraintes mécaniques, thermiques ou résiduelles. Sont nécessaire à la propagation.
- Une brèche dans la couche d'oxyde d'aluminium qui recouvre la surface pour permettre au mercure d'entrer en contact direct avec le métal aluminium. Ceci est nécessaire pour l'initiation.
- Le métal doit en doit avoir un état microstructural propice. Ceci est nécessaire pour l'initiation et la propagation.

#### **I.6.1.1. Métallurgie**

L'initiation de la fragilisation par le métal liquide mercure est plus probable dans les alliages d'aluminium contenant du magnésium comme élément d'alliage. Il s'agit notamment des alliages d'aluminium 5000 et 6000 qui ont des ajouts de magnésium d'environ 0,2 à 6,0% pour permettre une résistance à la traction d'environ 20 à 50 ksi à l'état recuit. Les alliages Al-Mg sont soudés avec des alliages métal d'apport qui contiennent aussi du magnésium pour que

la soudure atteint la résistance du métal de base. Les alliages d'aluminium de plus de 2 -3% de magnésium ont le potentiel de sensibilisation.

La sensibilisation est la partition des composés non métalliques ou intermétalliques aux joints de grains principalement pendant le soudage, le traitement thermique ou, le fonctionnement à haute température. Dans le cas des alliages Al-Mg, la ségrégation intermétallique de  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  se produit dans les joints de grains pendant le soudage causant une microstructure particulièrement exposée à la fragilisation par le mercure liquide. Le mercure réagit avec  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  dans les joints de grains pour former un composé Hg-Mg intermétallique qui est insoluble dans le mercure dans la fissure en propagation [26, 27].



Parce que le mercure attaque  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  dans les joints de grains, la fragilisation d'alliages Al-Mg est strictement inter granulaire, c'est-à-dire les fissures suivent les joints de grains de métal et ne traversent par les grains (Figure I-3).

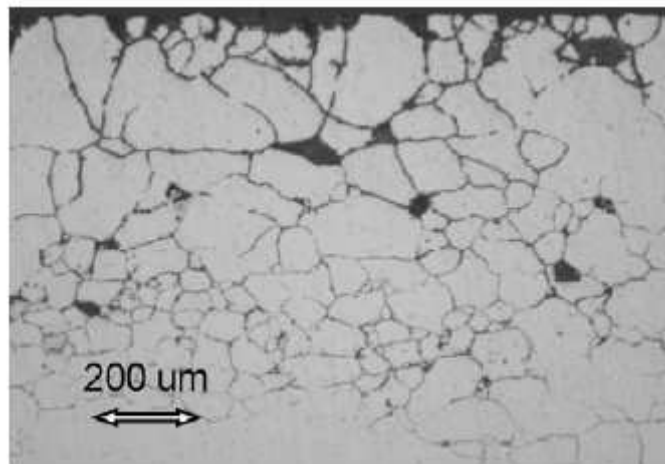


Figure I-3. Attaque inter granulaire d'Al.

#### **I.6.1.2. Fatigue d'oxyde [10]**

Les dépôts de mercure sur la surface d'un alliage d'aluminium sensibles est une condition nécessaire, mais insuffisante pour l'initiation de ce mode de fragilisation. L'initiation de craquelure nécessite un mécanisme pour permettre au mercure, de surface d'atteindre le métal sous-jacent. La surface dont de l'aluminium sont recouverte par un oxyde ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ayant une épaisseur variable les propriétés mécaniques dépend de la méthode de fabrication. Dans des conditions normales (isotherme, isobare, environnement chimique

bénin), l'oxyde d'aluminium est résistant et imperméable au mercure qui peut être en son contact. Le mercure peut pénétrer l'oxyde d'aluminium de plusieurs façons. L'abrasion par les particules peut endommager l'oxyde suffisamment pour permettre le contact. La corrosion par les produits chimiques introduits en amont peut aussi détruire la couche d'alumine. La plupart du temps dans le service cryogénique, l'oxyde d'aluminium est endommagé par des contraintes thermiques et mécaniques qui produisent des fractures causées par ce qu'on appelle «la fatigue d'oxyde».

La fatigue d'oxyde est la perturbation de la structure cristalline d'oxyde d'aluminium par des phénomènes de micro-fracture induits par des contraintes. Les fractures se produisent lorsqu'il y a, une contrainte disproportionnée dans le substrat métallique en aluminium et la couche superficielle d'oxyde d'aluminium. Dans la pratique, les échangeurs en dommages ont connu de nombreux cycles de température et de pression avant que le mercure ne soit capable de pénétrer l'oxyde complètement. Cette dépendance du temps et de déformation est attribuée à la fatigue d'oxyde [28].

La différence dans le coefficient de dilatation thermique de l'oxyde d'aluminium est telle l'aluminium se dilate d'environ 3 fois plus que son oxyde lorsque la température augmente. Quand un échangeur de chaleur est en marche à froid, l'oxyde est en compression. Quand un échangeur est chauffé, l'oxyde sur la surface se dilatera et peut se fracturer en raison de la plus grande expansion de l'aluminium métallique au quel il est attaché. Dans la pratique, les échangeurs contaminés par le mercure résistent à un certain nombre de variations de température avant que le mercure n'attaque (FML), si toutes les autres conditions nécessaires à la FML sont présentes.

Le taux de déformation thermique ou mécanique est également un paramètre important pour l'endommagement de l'oxyde et donc pour le d'initiation temps des fissures. Bien que n'étant pas quantifiés avec précision, les changements rapides de pression ou de température sont particulièrement préjudiciable à la capacité de l'oxyde de résister à la pénétration par le mercure [28, 29]. Les variations de pression rapides utilisées pour déloger les particules présentes dans les échangeurs de chaleur sont extrêmement nuisibles. Si la contamination au mercure est présente dans le col de l'échangeur de chaleur bouché, les efforts pour souffler les solides par une baisse soudaine de la pression en amont peuvent entraîner un endommagement par FML en seulement quelques essais.

La fatigue d'oxyde peut être quantifiée par la mesure de cycles à la rupture dans le laboratoire ou par des corrélations entre les tensions en service et la rupture en temps réel [28]. Le temps à la rupture dépend de la température (ou pression) de dans le cycle, du taux de change de température (ou pression) et de l'épaisseur et les propriétés mécaniques de l'oxyde. Les courbes de fatigue oxyde sont utilisées pour estimer les temps en service jusqu'à initiation par l'étude de "l'histoire" de l'échangeur de chaleur. L'examen approfondi du temps service révèle généralement nombre d'arrêts et les changements de température associés à chaque arrêt.

D'autres mécanismes, tels que l'abrasion et les attaques chimiques, existent également et peuvent abaisser la capacité de l'oxyde à éviter tout contact avec la surface du mercure avec le métal sous-jacent. Statistiquement, la fatigue d'oxyde est plus fréquente puisque la probabilité de rupture est fortement corrélée avec la durée de né des échangeurs.

#### **I.6.1.3. Mécanique de la Rupture**

Un aspect inhabituel de la FML, par opposition aux autre processus de rupture, est que la vitesse de propagation de la fissure peut être extrêmement rapide et l'intensité de contrainte nécessaire pour la propagation des fissures peut être très faible [30, 31]. Des vitesses de propagations de sinue de l'ordre du cm/s ont été mesurées dans le laboratoire. Les études théoriques et empiriques ont suggéré que la propagation des fissures par FML est influencée par de nombreux facteurs qui comprennent l'étendue de surface du mercure liquide et la diffusion à l'intérieur des fissures, par la concentration de  $\text{Al}_3\text{Mg}_2$  dans les joints de grains (degré de sensibilisation) et par le taux de dissolution de l'aluminium dans le mercure à la pointe de la fissure par des paramètres de facture en phase solide [30-35].

Les vitesses de propagation de la fissure à basse température n'ont pas été mesurées. Ainsi, il n'est pas certain que les fissures qui peuvent se produire à la température ambiante se propagent à des températures cryogéniques. Si les taux de propagation des fissures à basse température sont proportionnels à la vitesse de diffusion du mercure liquide et la dissolution d'aluminium dans le mercure liquide, alors les taux de propagation devraient être pratiquement nulle en dessous du point de congélation du mercure. Les aspects des études de mécanique de rupture important sont :

- Puisque la propagation exige de très faibles contraintes alors les efforts visant à éliminer les contraintes sont généralement futiles. Pour évaluer le risque de propagation des fissures dans les équipements, le critère de contrainte est toujours satisfait.

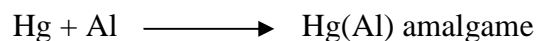
- Les taux de propagation sont rapides, surtout à la température ambiante. Cela signifie que les méthodes utilisées pour détecter les fissures à croissance lente (émission acoustique, des techniques par ultrasons) sont généralement inefficaces pour localiser les fissures FML.

- les défauts métallurgiques importants dans des fissures l'initiation dans d'autres mécanismes sont susceptibles d'avoir peu d'influence sur la FML. Par exemple, des inclusions de tungstène dans les soudures ne favorisent pas l'initiation des fissures.

### **I.6.2. Mécanisme de la Corrosion par amalgame [10]**

La corrosion de l'aluminium, par amalgame est similaire à la FML en ce sens que l'oxyde sur la surface doit être traversé pour permettre un contact physique du mercure et de l'aluminium. Le contact du mercure avec un alliage d'aluminium va produire l'amalgame (simple dissolution).

La corrosion par amalgame se produit spontanément si la vapeur d'eau ou des contacts de l'eau liquide entre en contact avec l'amalgame. Le taux de pénétration de la corrosion par amalgame est proportionnel à l'humidité. Le schéma réactionnel est le suivant :



La corrosion de l'amalgame (Figure I-4) ne consomme pas le mercure et donc se propage par elle-même aussi longtemps que le mercure est en contact avec le métal aluminium et de l'eau est disponible. Si suffisamment d'humidité et le mercure sont présents, les éléments structuraux en aluminium peuvent être atteints rapidement. La vitesse d'attaque est limitée par le transfert de masse et les produits de corrosion d'oxyde d'aluminium empêchent l'accès de l'humidité à la surface de l'amalgame après un certain temps. La réaction n'est spécifique à un alliage donné. Tous les alliages d'aluminium peuvent être affectés.





Figure I-4 - Séparation de base due à la corrosion d'amalgames

Les dépôts de mercure sont discrets et non continu et l'eau liquide est présente, corrosion de l'amalgame peut être localisé sous forme de piqûres. Les piqûres se propagent lorsque l'échangeur est chaud et l'eau s'accumule dans les zones basses qui sont contaminées par le mercure à leur surface. Des inspections montrant que les piqûres sont rarement présentes dans la tuyauterie d'admission et apparaissent comme des taches blanches sur le rivage de dépôts d'eau.

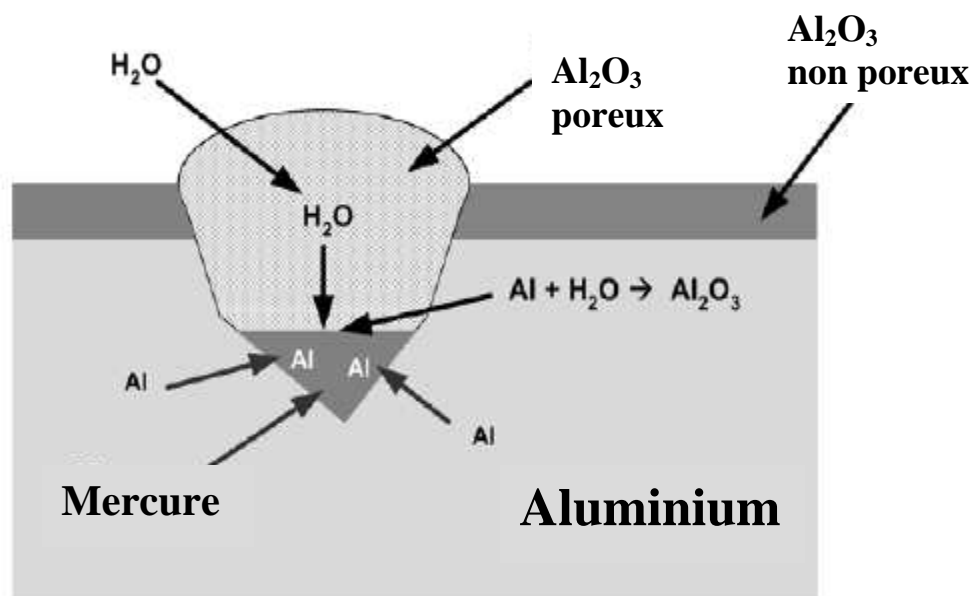


Figure I-5 – Piqûres provoquées par le mercure sur l'aluminium

### I.7. Technique d'élimination du mercure dans les industries du pétrole et du gaz [36]

Pour éviter les problèmes de corrosion par le mercure dans une usine de GNL, il faut considérer l'élimination du mercure des courants de gaz naturel contenant plus de  $0.01 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ . Tout système d'élimination du mercure doit présenter les caractéristiques suivantes :

- Aptitude à éliminer le mercure jusqu'à des concentrations inférieures à  $0.01 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$ .
- Exploitabilité dans les conditions de pression et de température d'exploitation du gaz naturel.
- Capacité de rétention du mercure suffisamment élevée pour éviter le recours à un équipement d'une dimension excessive.
- Régénérabilité ou longue vie utile afin d'éviter les cycles d'utilisation de trop courte durée.
- Compatibilité avec les autres composants des courants de gaz naturel tels que le  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  et l' $\text{H}_2\text{O}$ .
- Coûts raisonnables d'investissement et d'exploitation.

Les tableaux suivants représentent les différents systèmes d'élimination de mercure dans les hydrocarbures, et les adsorbants commerciaux.

**Tableau I-8.** Systèmes d'élimination de mercure dans les hydrocarbures.

Réactif	Substrat	Complexe formé	Application
Sulfure	Charbon	$\text{HgS}$	Gaz
Sulfure métallier	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , Charbon	$\text{HgS}$	Gaz, Condensat
Iodure	Charbon	$\text{HgI}_2$	Condensat
Hydrogène, Sulfure métallier	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{HgS}$	Condensat
Ag	Zéolite	Ag/Hg amalgame	Gaz, Condensat
Oxyde métallier	Oxyde métallier sulfuré	$\text{HgS}$	Gaz, Condensat

**Tableau I-9.** Les adsorbants commerciaux

Procédé d'élimination du mercure	Technologie	Considérâtes de procès
charbon actif imprégné de soufre	Calgon (HCRR) Nucon (Mersorbr)	Courants gazeux exempts d'eau et d'hydrocarbure lourds.
Charbon actif imprégné de métal sulfure	Nucon (Mersorbr)	Elimination de HgO de courant liquides
sulfure de métal sur de l'alumine	Johnson Matthey (PURASPEC)	Traitement liquide et de gaze.
Ag sur un support de tamis moléculaires	UOP ( HgSIV)	Traitement liquide et de gaz.
Charbon actif imprégné d'iode	Calgon (HGR LH)	Traitement liquide et de gaz.

**I.7.1. Elimination du mercure par charbon Actif : [37]**

Le mercure, ainsi que plusieurs autres métaux lourds, est toujours présent en petites quantités dans certains combustibles fossiles, en particulier du charbon et le déchet, et il est relâché dans l'atmosphère dans les gaz de combustion. Les vapeurs de mercure ne peuvent pas être facilement récupérées des gardes cheminées en raison de sa nature hautement volatile, bien que plusieurs procédures soient en cours d'élaboration pour fixer les vapeurs de mercure.

Sinha et Walker ont étudié [38] l'élimination des vapeurs de mercure à partir de courants gazeux contaminés à 150°C en utilisant un charbon sulfuré. Le charbon a été sulfuré par l'oxydation du sulfure d'hydrogène sur la surface du carbone à 140°C dans un lit fluidisé, lorsqu'une charge en soufre entre 1,0 et 11,8% en poids a été obtenue. Le gaz contaminé par le mercure est passé à travers un lit de charbon soufre chargée à 150°C pendant une période de temps donnée. Le taux d'accumulation du mercure dans les effluents après passage dans le lit était extrêmement faible (Figure I-6), indiquant que le charbon sulfuré est un bon adsorbant pour l'élimination des vapeurs de mercure. Cela a été attribué à l'interaction entre le soufre présent sur la surface du charbon et les vapeurs de mercure, en raison de la formation du soufre de mercure moins volatils. [39] Parce que la température du courant gazeux (de cheminée) contenant des vapeurs de mercure est généralement élevée, il est souvent difficile pour refroidir ces perdus volumes de gaz pour une élimination efficace des vapeurs de mercure.

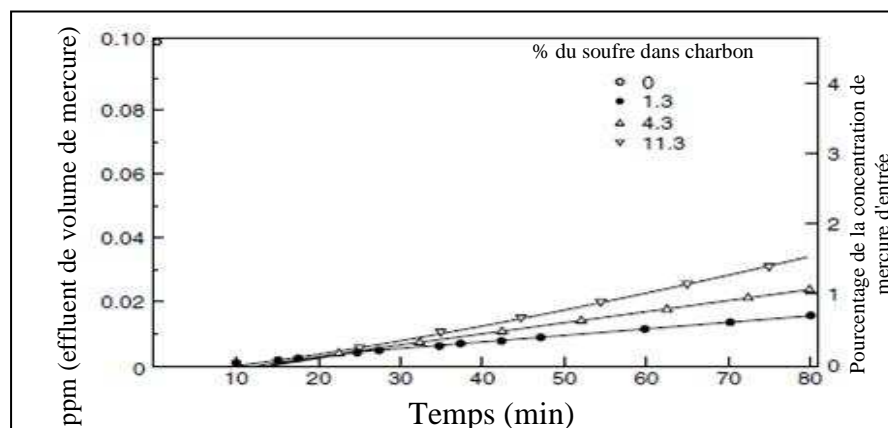


Figure I-6. Effet de la teneur en soufre sur dans le charbon sur l'élimination des vapeurs de mercure dans l'air. [38]

### I.8. Techniques d'analyses:

Les études menées par Sonatrach après l'arrêt des plus grands échangeurs cryogéniques à SKIKDA, ont duré plus de deux ans avant d'aboutir à des solutions adéquates. L'absence d'une méthode fiable de détection de mercure à l'état de traces était en grande partie responsable. En fait, le gaz naturel peut contenir des teneurs minimales de mercure dont les dégâts sont extrêmement importants. Depuis, plusieurs techniques d'analyse de mercure étaient mises au point; présentant des différences notables mais convergeant tous vers une limite de détection allant de quelques nanogrammes à quelques microgrammes par mètre cube.

Parmi ces méthodes de détermination du mercure dans différents milieux, on peut citer: l'absorption atomique sans flamme, la spectroscopie de fluorescence atomique, la spectroscopie zeeman d'absorption atomique à froid, la conductivité différentielle, la technique piézo-électrique, le photomètre ultraviolet à deux faisceaux, l'absorptiométrie du complexe formé par la dithizone et l'activation neutronique.

Dans ce volet nous essayerons de décrire ces différentes techniques tant sous l'angle de leurs principes que celui de leurs performances.

### **I.8.1. Absorption atomique sans flamme [36]:**

Cette méthode a été mise au point par l'institut français du pétrole. Son principe est basé sur l'absorption des radiations ultraviolettes par le mercure à une longueur d'onde de 253.7 nm, mais bien avant, elle nécessite une extraction du mercure soit sous forme d'ion mercurique en faisant passer le gaz dans une solution oxydante (voie humide), soit sous forme d'amalgame avec de l'or ou de l'argent. Le premier mode s'applique aux échantillons dont la concentration en mercure est supérieure à  $1\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ , le second pour des concentrations inférieures à  $5\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ . Les seuils de détection sont respectivement 10 ng (en solution) et 0.3 ng (en amalgame).

### **I.8.2. Spectroscopie de fluorescence atomique [40]:**

Avec cette technique on procède de la même façon que précédemment. La seule exception est l'utilisation de l'argon comme gaz vecteur, cela améliore le signal grâce à l'élimination des interférences causées par l'oxygène ou bien l'azote. L'appareil consomme une bouteille d'argon ( $7\text{Nm}^3$ ) chaque deux semaines et convient pour le laboratoire comme il peut être modifié pour analyse sur les champs.

Ses avantages sont: la grande précision, manipulation facile, sensibilité excellente, possibilité d'opérer en continue, mémorisation des données et informations directes. Son prix est moins élevé que le précédent et sa limite de détection atteint les  $0.01\mu\text{g}$  de mercure. Son inconvénient résulte de l'utilisation de l'argon qui est un gaz rare et chère et l'incapacité de traiter des échantillons liquides ou solides.

### **I.8.3. Spectroscopie Zeeman d'absorption atomique à froid [41]:**

Cette méthode consiste à appliquer un champ magnétique de 15 à 20 K-gauss sur la source lumineuse de mercure perpendiculairement au faisceau. Les composantes  $\pi$  et  $\sigma$  de la résultante zeeman sont utilisées respectivement comme absorbeur et référence. Cette approche facilite la construction d'un instrument auto-correctif qui produit un signal net et proportionnel à la vapeur de mercure seulement. La limite de détection peut aller jusqu'à  $7.10^{-5}\mu\text{g}$  de mercure.

#### **I.8.4. Détecteur de mercure à film d'or modèle 411-jerom (conductivité différentielle) [41]:**

C'est un détecteur à plaque d'or sensible, son principe est basé sur le changement de la résistance électrique du film d'or par suite d'absorption du mercure, d'où le nom conductivité différentielle. Le gaz vecteur (azote) entraîne avec lui le mercure désorbé du tube collecteur par simple chauffage afin de régénérer le film. Il peut détecter des traces allant jusqu'à  $5.10^{-5}$   $\mu\text{g}$  de mercure.

L'inconvénient majeur de cet appareil est sa grande sensibilité aux impuretés qui existe dans l'alimentation, tels que le sulfure, le carbonyle, le dioxyde de carbone, l'eau,...etc. Cela peut changer la conductivité pratique du film d'or et erroné complètement les résultats. L'autre limitation est qu'il est conçu pour l'analyse des gaz seulement et exige un recalibrage périodique.

#### **I.8.5. Détecteur piézo-électrique de mercure [41]:**

Il utilise un film fin d'or déposé sur un cristal de quartz de fréquence connue. Quand le mercure est recueilli sur le film d'or, la fréquence du cristal est réduite en proportion avec la masse de mercure amalgamée. La relation entre la fréquence et la masse forme la base de la sensibilité de cette technique, une sensibilité qui peut atteindre  $5.10^{-3}$   $\mu\text{g}$  de mercure.

#### **I.8.6. Mesure directe par photomètre ultra violet à deux faisceaux :**

Son principe est basé sur l'absorption des radiations émises dans une cellule par le mercure d'un circuit de gaz par rapport à un circuit libre de mercure. La teneur détectée varie entre 1 et 2  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ . Le modèle commercialisé est un spectrophotomètre type HG-3.

#### **I.8.7. Absorptiomètre ou spectrophotomètre :**

Le mercure est dosé par absorptiométrie après complexation avec la dithizone pour former le dithizonate de mercure qui sera extrait après par le tétrachlorure de carbone  $\text{CCl}_4$ . Le produit obtenu, jaune orangé, stable à partir un pH de 0-1, est analysé dans un photomètre à une longueur d'onde de 485,5 nm. Cette méthode permet la détection du mercure à des teneurs très faibles (entre 1 et 2  $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$ ) mais, d'applications très difficiles. L'oxydation des réactifs donne des produits colorés qui interfèrent lors du dosage de mercure.

### I.8.8. Analyse par activation neutronique [36] :

La technique est précise et sensible mais, elle n'est pas simple à exploiter car elle nécessite l'accès à une pile atomique pour irradier l'échantillon. A noter qu'avec cette méthode on peut détecter jusqu'à  $2.10^{-3}$   $\mu\text{g}$  de mercure.

Les différentes méthodes sont récapitulées dans le tableau I-10.

**Tableau I-10 :** Limites de détection des différentes méthodes d'analyse.

Technique d'analyse	Limite de détection du mercure ( $\mu\text{g}$ )
Absorption atomique sans flamme	0,0005
Spectroscopie de fluorescence atomique	0,01
Spectroscopie Zeeman d'absorption atomique	0,00007
Détecteur de mercure à filme d'or	0,00005
Détecteur piézo-électrique du mercure	0,005
Photomètre UV à double faisceau	1 à 2
Absorptiométrie de la dithizone	2
Analyse par activation neutronique	0,002
Polarographie	20
Spectroscopie de masse à étincelle	0,0001
Differential puls voltamétry	0,00004

## **Bibliographie:**

- [1]. Saeid Mokhatab, William A. Poe, James G. Speight, handbook of natural gas transmission and processing, (2006).
- [2]. Ayhan Demirbas, methane gas hydrate, page 60, (2010).
- [3]. James G. Speight, Ph.D. D.Sc, synthetic fuels handbook, chapter 2, page 27, (2008).
- [4]. Mohamed Mazari Boufares, L'Algérie, le Maghreb et l'approvisionnement énergétique de l'Europe, Sonatrach, 15 Décembre 2004
- [5]. Pierre PETIT, Liquéfaction du gaz naturel, Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, J 3 601.
- [6]. B. Nathalie, La liquéfaction du gaz naturel, Blog extia, avril 27, 2010
- [7]. Article de la revue du Sonatrach sur d'incidents observés sur la ligne de liquéfaction N°10 à l'usine de Skikda en 1973
- [8]. Mark D. Bingham, Field Detection and Implications of Mercury in Natural Gas, Volume 5, Number 2, SPE Production Engineering, May 1990, 10.2118/19357-PA
- [9]. R. Coade, D. Coldham, The interaction of mercury and aluminium in heat exchangers in a natural gas plants, Science Direct, (2006) 336–342
- [10]. S. Mark Wilhelm, Ph.D. Risk Analysis for Operation of Aluminum Heat Exchangers Contaminated by Mercury, Tomball, TX 77377.
- [11]. Description des fonctions des GL2Z, Documentation Technique GL2Z, 28/06/2008
- [12]. Saeid Mokhatab, William A. Poe, James G. Speight, HANDBOOK of Natural Gas Transmission And Processing, (Dalhousie University, Halifax, NS, Canada), ELSEVIER 2006.
- [13]. Définition de Gaz naturel, Dictionnaire Encyclopédique, 2010 COGITERRA - CNIL N°845317 - ISSN N°2107-6677
- [14]. A. MAHI, Fiche Technique : Spécifications Des Eaux Et Des Gaz, Activité Aval/ Division LQS Complexe GL1/Z, TI-03-R01, 12/11/2009.
- [15]. Steven W. SALYER, Essential Emergency Medicine: For the Healthcare Practitioner, page 1024.
- [16]. J. F. Thomassin, S. Touze, avec la collaboration de Ph. Branger et Ph. Freyssinet, le mercure et ses composés comportement dans les sols, les eaux et les boues de sédiments, BRGM/RP-51890-FR, juin 2003.
- [17]. David R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press Inc, 2009, 90e éd, Relié, 2804 p. (ISBN 978-1-420-09084-0)



- [18]. Beatriz Cordero, Verónica Gómez, Ana E. Platero-Prats, Marc Revés, Jorge Echeverría, Eduard Cremades, Flavia Barragán et Santiago Alvarez, « Covalent radii revisited », dans Dalton Transactions, 2008, p. 2832 – 2838.
- [19]. Entrée de « Mercury » dans la base de données de produits chimiques GESTIS de la BGIA (organisme allemand responsable de la sécurité et de la santé au travail), accès le 11 février 2010.
- [20]. Procès-verbaux du Comité international des poids et mesures, 78e session, 1989, pp. T1-T21.
- [21]. Article de la revue du BRGM sur le mercure et la santé
- [22]. David Kirchgessner; Mercury in Petroleum and Natural Gas: Estimation of Emissions from Production, Processing, and Combustion, US EPA, Sept 2001
- [23]. Henry Brusset, chimie ménirale , Volume 5 : Mercure, 274 pages, Masson, 1977.
- [24]. SEBBEN PARANHOS, Approche Multi-Echelles Des Emissions D'un Procédé D'élaboration Des Enrobés A Chaud, These Pour L'obtention Du Titre De Docteur De L'Université De Rouen, 20-02-2007.
- [25]. Mercury Removal from gas streams, calgon carbon corporation, 2004, SA-AB1025-1004.
- [26]. Nelson, D.R., Mercury Attack of Brazed Aluminum Heat Exchangers in Cryogenic Gas Service, Proceedings 73rd Annual GPA Convention, Gas Processors Association, 1994.
- [27]. Bell, R. N., Understanding and Preventing Failure of Aluminum Equipment in the Presence of Liquid Mercury, Proceedings - American Institute of Chemical Engineers Spring Meeting, Atlanta, Georgia, 2005.
- [28]. Wilhelm, S.M., Methods to Combat Liquid Metal Embrittlement in Cryogenic Aluminum Heat Exchangers, Proceedings 73rd GPA Convention, Gas Processors Association, 1994.
- [29]. Wilhelm, S.M. and Kane R.D., Use of Slow Strain Rate Tests to Evaluate the Embrittlement of Aluminum and Stainless Alloys in Process Environments Containing Mercury, ASTM STP 1210, Philadelphia, Pennsylvania, 1993.
- [30]. McIntyre, D., English, J., and Kobrin, G., Mercury Attack of Ethylene Plant Alloys, Paper 106, Proceedings Corrosion 89, National Association of Corrosion Engineers (NACE International), 1989.
- [31]. Kapp J.A., Duquette, D., Kamdar, M.H., Crack growth behavior of aluminum alloys tested in liquid mercury, J. Eng. Mater. Technol., 108, 37, 1996.

- [32]. Liu, H.W., Fang, L., Effects of surface diffusion and resolved shear stress intensity factor on environmentally assisted cracking, *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, 25, 31, 1996.
- [33]. Joseph, B., Picat, M., Barbiera, F., Liquid metal embrittlement: A state-of-the-art appraisal, *Eur. Phys. J. AP*, 5, 19, 1999.
- [34]. Lynch S.P., Metal-induced embrittlement of materials. *Materials Characterization*, 28, 279 1992.
- [35]. Coade, R., Coldham, D., The interaction of mercury and aluminium in heat exchangers in a natural gas plants, *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 83, 336, 2006.
- [36]. Alexandre Rojey, Bernard Durand, *Le gaz naturel: production, traitement, transport*, Technip-Paris, 1994.
- [36]. Procédé IFP d'élimination de mercure du gaz naturel, Institut Français du pétrole.
- [37]. Roop Chand Bansal Meenakshi Goyal, *Carbon Adsorption*, Taylor & Francis Group, LLC, 2005.
- [38]. Sinha, R.K. and Walker, P.L., Jr., *Carbon*, 10, 754, 1972.
- [39]. Waker, P.L., Jr., *Carbon*, 10, 369, 1972.
- [40]. Charles Cameron, Blaise Didillon, Daniel Benayoun, Michel Dorbon, Mercury: A trace contaminant in natural gas and natural gas liquids », *Eurogas.96*, 3-5 June 1996.
- [41]. « Consideration for mercury in LNG operations », Session II, Paper I, Sixth international conference liquified natural gas, April.7-10.1980.