



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
La République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de L'Enseignement Supérieur et la Recherche Scientifique
جامعة عبد الحميد بن باديس – مستغانم
Université Abdel Hamid Ben Badis – Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie



N° d'ordre : M2/GP/2020

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie des Procédés des matériaux

Présenté par :

BENAOUALI Hayett Sabria

Etude d'efficacité du démercuriseur au niveau du complexe GL1/Z

Soutenu le// 2020 devant le jury composé de :

Président :	Y. MEGROUSS	MCA	Université de Mostaganem
Examinatrice :	H. DELALI	MAA	Université de Mostaganem
Encadreur :	N. KHELLOUL	MCB	Université de Mascara

Année universitaire : 2019/2020

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier le Bon DIEU le tout-puissant de m'avoir permis de mener à bien ce modeste travail.

Je tiens tout particulièrement à faire part de ma plus profonde reconnaissance et témoigner toute ma gratitude à ma promotrice Madame N. KHELLOUL, Maître de Conférences à l'Université de Mascara avec ses immenses qualités tant scientifiques qu'humaines, m'a beaucoup aidée dans l'élaboration de ce travail, je ne la remercierai jamais assez pour son aide très précieuse.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Y. MEGROUSS, Maître de Conférences à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury

Je tiens à adresser mes vifs remerciements à madame H. DELALI Maître assistante à l'Université de Mostaganem, qui m'a honorée en acceptant d'examiner ce travail malgré ses nombreuses charges.

J'adresse tous mes respects et remerciements au chef de département de Génie Des Procédés Mr BOUKABCHA pour ses conseils

Je saisis cette occasion pour adresser mes profonds remerciements au personnel du complexe GNL1/Z.

Je ne pourrais terminer sans remercier ma famille et mes collègues. Merci pour ce soutien sans faille.

Mes derniers remerciements et ce ne sont pas les moindres, vont à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

Dédicace

Je dédie cet événement marquant dans ma vie à :

Mon cher père décédé

Qui m'a toujours poussé et motivé dans mes études

Que Dieu l'accueille en son vaste paradis inchaallah

A ma chère mère

Aucune dédicace ne saurait exprimer mon respect mon amour éternel et mes considérations pour les sacrifices qu'elle a consentis pour mon instruction et mon bien-être.

Puisse Dieu ; lui accorder santé, bonheur et longue vie.

A ma sœur et mes chers frères et mon fiancé.

A mes amis et collègues, merci pour ce soutien sans faille.

Résumé :

Le travail que nous avons présenté dans le cadre de la préparation de notre mémoire de fin d'étude consiste à une étude de l'efficacité du démercuriseur du complexe GL1/Z.

La mission principale du complexe GL1/Z est la liquéfaction du gaz naturel pour faciliter leur stockage et transport. La liquéfaction du gaz naturel nécessite une chaîne de traitement afin d'avoir un produit qui répond à l'exigence du marché. Le mercure liquide en présence d'humidité peut provoquer la corrosion des équipements en aluminium pendant la phase de dégivrage. Pour empêcher le problème de corrosion, le complexe GL1/Z procède d'utiliser un adsorbant rempli dans un ballon « démercuriseur » R-312. 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.

Dans ce mémoire, et pour éviter les problèmes de corrosion détectée au niveau des équipements cryogéniques nous avons étudié l'efficacité du démercuriseur qui est le meilleur moyen qui élimine le mercure du gaz par une masse absorbante.

Afin de minimiser les risques de corrosion le débit de charge de gaz naturel est réduit à 25340 Nm³/h pour avoir une teneur de mercure à la sortie de démercuriseur inférieure ou égale à 10 ng/Nm³.

Mots clés : corrosion, démercuriseur, L'adsorption, liquéfaction du gaz et mercure.

Abstract

The work that we presented as part of the preparation of our final thesis consists of a study of the effectiveness of the GL1 / Z complex demercurizer. The main mission of the GL1 / Z complex is the liquefaction of natural gas to facilitate their storage and transport.

Liquid mercury in the presence of moisture can cause corrosion of aluminum equipment during the defrost phase. To prevent the corrosion problem, the GL1 / Z complex proceeds to use an adsorbent filled in an R-312 "demercurizer" flask. Adsorption is a surface phenomenon in which atoms, ions or molecules attach themselves to a solid surface from a gas, liquid or solid solution phase.

In this paper, and to avoid the corrosion problems detected in cryogenic equipment, we studied the efficiency of the demercurizer, which is the best way to remove mercury from the gas by means of an absorbent mass.

In order to minimize the risks of corrosion, the natural gas feed rate is reduced to 25340 Nm³ / h in order to have a mercury content at the demercurizer outlet less than or equal to 10ng / Nm³.

Keywords: corrosion, demercurizer, adsorption, gas liquefaction and mercury.

ملخص

يتضمن العمل الذي سنقدمه في إطار التحضير لمذكرة التخرج عن دراسة لفعالية نازع الزئبق في المركب الصناعي GL1/Z. تتمثل المهمة الرئيسية لمجمع GL1 / Z تمييع الغاز الطبيعي لتسهيل تخزينه ونقله. يتطلب تمييع الغاز الطبيعي سلسلة من المراحل لمعالجة الغاز للحصول على منتج يلبي متطلبات السوق الدولية. يمكن أن يتسبب الزئبق السائل في وجود الرطوبة في تآكل معدات الألمنيوم أثناء مرحلة التبريد. لمنع هذه المشكلة يتم استخدام مادة ماصة معبئة في خزان R-312. هي ظاهرة سطحية تُشير إلى قدرة المواد الصلبة أو السائلة على جذب أو سحب جزيئات الغازات أو المحاليل السائلة إلى سطحها لتُصبح على تماسٍ مباشرٍ معها. من أجل تقليل مخاطر التآكل، يتم تقليص تدفق الغاز الطبيعي إلى 25340 م³/س للحصول على 10 نانو غرام/م³ في مخرج الخزان النازع للزئبق.

الكلمات المفتاحية: تآكل، نازع الزئبق، الامتزاز او الادمصاص، غاز ممييع والزئبق.

Sommaire

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

Remerciements

Introduction générale..... 01

Chapitre I : Présentation du complexe GNL1/Z et le procédé de liquéfaction du gaz naturel 03

I.1 Introduction 03

I.2 Fiche technique du complexe..... 03

I.3 Description du complexe..... 04

I.3.1 Zone utilité 04

I.3.2 Zone process 04

I.3.3 Zone stockage 05

I.4 Description du procédés de liquéfaction 06

I.4.1 Section de traitement de gaz..... 07

I.4.1.1 Décarbonatation 07

I.4.1.2 Déshydratation 08

I.4.1.3 Démercurisation..... 09

I.4.2 Section de séparation et de liquéfaction 10

I.4.2.1 Séparation 10

I.4.2.2 Liquéfaction 10

I.4.2.3 Système de réfrigération mixte MCR (Multi Composant Réfrigérant)	11
I.4.3 Section de fractionnement	11
I.4.4 Stockage et chargement du GNL.....	12
Chapitre II Généralité sur le mercure	14
II.1 Introduction.....	14
II.2 Généralité sur le Mercure	14
II.2.1 Propriété physico-chimique, atomique	14
II.3 Différentes formes de mercure dans les gisements pétroliers et gaziers.....	16
II.4 Répartition du mercure dans les différents gisements à travers le monde.....	16
II.5 Action du mercure sur les métaux	18
II.5.1 Corrosion.....	18
II.5.1.1 Définition de la corrosion	18
II.5.1.2 Type de corrosion	19
II.5.2 Corrosion de quelques métaux par le mercure.....	23
II.5.3 Corrosion des aciers inoxydables par le mercure.....	24
II.5.4 Effets du mercure sur l'aluminium.....	24
II.5.4.1 Propriétés physico-chimiques de l'aluminium.....	24
II.5.4.2 Mécanisme de fragilisation de l'aluminium par le mercure	24
II.5.5 Les alliages d'aluminium	24
II.6 Utilisation	25
II.7 Toxicité	27
II.8 Technique d'élimination du mercure dans les industries du pétrole et gaz.....	27
II.9 Les caractéristiques du charbon actif imprégné de soufre	33
Chapitre III. Effets du mercure sur les équipements cryogéniques	35

III.1 Introduction.....	35
III.2 Historique	35
III.3 Description du démercuriseur.....	35
III.3.1 Fiche technique de l'absorbant HGR.....	36
III.3.2 Caractéristique du démercuriseur R-312	38
III.4 Les propriétés physicochimiques de l'absorbant	38
III.5 Fonctionnement du démercuriseur	38
III.6 Analyse de mercure	39
III.6.1 Appareillage de mesure	39
III.6.2 Echantillonnage.....	40
III.6.3 Principe de mesure	40
III.7 Discussion des résultats	40
III.8 Présence de mercure dans les échangeurs.....	44
III.9 Causes probables	48
III.10 Etude efficacité du démercuriseur	48
III-9 Recommandation.....	50
Conclusion général.....	51

Bibliographie

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Fiche technique du complexe GL1/Z.....	03
Tableau I.2 : Composition chimique du gaz naturelle.....	06
Tableau I.3 : Conditions de stockage du GNL.....	06
Tableau I.4 : Composition molaire du MCR.....	12
Tableau II.1 : Propriété atomique de mercure.....	15
Tableau II.2 : Propriété physique de mercure.....	15
Tableau II.3: Concentration en mercure dans le pétrole brute.....	18
Tableau II.4: Concentration en mercure dans le gaz naturel.....	18
Tableau II.5 Principaux facteurs de la corrosion.....	24
Figure II.6 Les différents types d'alliage de l'aluminium.....	26
Tableau II.7 Les techniques d'élimination du mercure.....	28
Tableau II.8 les techniques d'adsorption du mercure existant sur le marché industrielle des hydrocarbures	30
Tableau III.1 Les propriétés physique.....	38
Tableau III.2 Les propriétés chimique.....	38
Tableau III.3 La teneur en mercure à la sortie du démercuriseur (année 2015).....	44
Tableau III.4 La teneur en mercure à la sortie du démercuriseur (année 2017).....	45
Tableau III.5 La teneur en mercure à la sortie du démercuriseur (année 2019).....	46
Tableau III.6 La teneur en mercure à la sortie du démercuriseur (année 2020).....	47
Tableau III.7 La qualité de mercure adsorbé (2005-2015).....	49

Liste des figures

Figure I.1 : Les principales étapes de liquéfaction du gaz naturel.....	07
Figure I.2: Schéma de la section décarbonatation	08
Figure I.3 : Schéma de la section déshydratation.....	09
Figure I.4 : Vue DCS de la section déshydratation.....	10
Figure II.1 Le cinabre HgS.....	14
Figure II.2 Le mercure à l'état naturel.....	14
Figure II.3 : Localisation des ceintures du mercure.....	17
Figure II.4 Corrosion uniforme d'un tube en acier.....	19
Figure II.5 Corrosion galvanique	20
Figure II.6 Echelle galvanique des métaux.....	20
Figure II.7 Corrosion cavernueuse d'un acier allié sous un joint.....	21
Figure II.8 Corrosion par piqûres d'un acier inoxydable.....	21
Figure II.9 Représentation schématique du phénomène de corrosion-érosion.....	22
Figure II.10 Corrosion inter granulaire.....	22
Figure II-11 Corrosion sous contrainte d'un tube inox en présence des chlorures.....	23
Figure II.12 Corrosion bactériologique.....	23
Figure II.13 Le domaine d'utilisation de mercure.....	27
Figure II.14 Schématique d'un grain de charbon actif illustrant le reseau de pores et la surface interne développée	31
Figure II.15 Phénomène d'adsorption	32
Figure II.16 Effet de la température.....	33

Figure II.17 Effet de la pression.....	33
Figure II.18 Effet de la vapeur d'eau.....	34
Figure III.1 Vue interne de démercuriseur R-312.....	37
Figure III.2 Schéma de démercuriseur R-312.....	39
Figure III.3 Appareil d'analyse de mercure UT-3000.....	40
Figure III.4 Diagramme de la teneur en mercure en fonction de temps du train 200.....	41
Figure III.5 Diagramme de la teneur en mercure en fonction de temps du train 300.....	42
Figure III.6 Diagramme de la teneur en mercure en fonction de temps du train 400.....	43
Figure III.7 Diagramme de la teneur en mercure à la sortie du démercuriseur (année 2015)	44
Figure III.8 Diagramme de la teneur en mercure à la sortie du démercuriseur (année 2017)	45
Figure III.9 Diagramme de la teneur en mercure à la sortie du démercuriseur (année 2019)	46
Figure III.10 Diagramme de la teneur en mercure à la sortie du démercuriseur (année 2020)	47
Figure III.11 Présence de mercure au fond de E-520	47
Figure III.12 Corrosion au niveau de HAND HOLLES	47

Liste des annexes

Annexe A : Vue générale du procédé de liquéfaction de gaz

Annexe B : Fiche technique du démercuriseur.

Liste des abréviations

APCI	Air Product Chemical Incorporation
PCS	Pouvoir calorifique supérieur
GN	Gaz naturel
GNT	Gaz naturel traité
GNL	Gaz naturel liquéfié
GPL	Gaz de pétrole liquéfié
MCR	Multi composants réfrigérant
MEA	Mono éthanol amine
CCW	Cooling close water
E	Echangeur
F	Colonne
G	Ballon
J	Pompe
P	Filtre
K	Compresseur
P	Filtre
R	Sécheur
T	Turbine
ΔP	Différence de pression

Introduction générale

Le gaz naturel est la source d'énergie fossile qui a connu la plus forte progression depuis les années soixante-dix. Elle représente un quart de la consommation énergétique mondiale.

En raison de ses avantages économiques et écologiques, le gaz naturel devient chaque jour plus attractif pour beaucoup de pays. Les propriétés de ce produit, comme par exemple le faible intervalle de combustion qui le caractérise, en font l'une des sources d'énergie les plus fiables connues à ce jour. Il représente la deuxième source d'énergie la plus utilisée après le pétrole. Il est considéré comme le combustible fossile du siècle, comme le pétrole l'était lors du siècle précédent et le charbon il y a 2 siècles.

L'Algérie est devenue le 7^{ème} exportateur mondial de gaz naturel liquéfié. Elle a prouvé qu'elle est un acteur important par l'utilisation des technologies nouvelles.

La mission du complexe GNL1/Z est la liquéfaction du gaz naturel pour faciliter le transport vers l'étranger.

Cette liquéfaction ne peut s'effectuer qu'à la suite d'un certain nombre de traitements préliminaires destinés à purifier le gaz naturel de composants qui peuvent être source de graves problèmes dans le train de liquéfaction, tels que le dioxyde de carbone, l'eau, le mercure et les hydrocarbures lourds.

En effet, le mercure liquide en présence d'humidité peut provoquer la corrosion des équipements en aluminium essentiellement pendant les phases de dégivrage.

Le meilleur moyen d'éviter les problèmes de corrosion est d'éliminer le mercure du gaz par une masse absorbante.

L'objectif de notre travail est d'étudier l'efficacité du démercuriseur et de définir les causes probables de la corrosion détectée au niveau des équipements cryogéniques.

Le travail est structuré en trois chapitres :

- ✚ Le premier chapitre est consacré à une présentation détaillée du complexe GL1/Z et le procédé de liquéfaction du gaz naturel ;

- ✚ Nous présentons dans le deuxième chapitre les généralités sur le mercure et les techniques d'élimination.
- ✚ Et pour le troisième chapitre, il s'agit d'une description du démercuriseur et les causes probables de présence de mercure dans les équipements cryogéniques avec une discussion des résultats trouvés.
- ✚ Nous terminons ce travail par une conclusion générale.

Chapitre I : Présentation du complexe GL1/Z et le procédé de liquéfaction du gaz naturel

I.1 Introduction

Le complexe GL1/Z est parmi les plus importantes réalisations industrielles de la chaîne de transformation des hydrocarbures exploités par la société SONATRACH en Algérie.

Il a été conçu pour permettre le transport sous forme liquide le gaz naturel (GNL) par méthaniers.

La liquéfaction du gaz naturel est une industrie induite par l'émergence du marché mondial du gaz, cette branche d'activité est composée de trois complexes dénommés par codification : GL1/Z, GL2/Z et GL4/Z, leurs implantations font partie du pôle industriel pétrochimique et gazier de la région, une des plus importantes concentrations industrielles du pays.

Comme toute création industrielle d'envergure, le complexe GL1/Z a franchi des étapes qui sont autant d'événements marquants de son histoire récente.

Le 16 juin 1973, le défunt président Houari BOUMEDIENE pose la première pierre pour la construction de l'usine. En charge du projet, et pour le compte de SONATRACH, la société américaine BECHTEL, engage les travaux de réalisation le 20 février 1978.

Cinq années après, le complexe entre en production et les premières livraisons de GNL sont effectuées à destination des Etats-Unis.

Janvier 1993, les travaux du projet de rénovation du complexe sont lancés, avec comme objectif :

- ✓ La fiabilité, la sécurité et l'augmentation à 110% de la capacité de production de l'unité. [1]

I.2 Fiche technique du complexe

Le complexe de liquéfaction du gaz naturel GL1Z de Bethioua occupe une place privilégiée dans l'économie nationale, Il est présenté comme suit :

Tableau I.1 fiche technique du complexe GL1/Z

Date du projet	16 juin 1973
Procédé	APCI (MCR)
Superficie du complexe	72 hectares
Capacité de production	55.000 m ³ / jrs

Chapitre I : Présentation du complexe GL1/Z et le procédé de liquéfaction du gaz naturel

Nombre de trains	Six trains en parallèle
Capacité de stockage	3 bacs d'une capacité unitaire de 100.000 m ³ de GNL
Capacité de chargement	10000 m ³ GNL/h
Production gazoline (C₅⁺)	123000 tonnes/an
Rénovation	1993-1996
Procédé	APCI (MCR)
Début de la production	Le 20 février 1978
Capacité de traitement	10,5 Milliards de Nm ³ de GN/an
Capacité de Production	17,5 Millions de m ³ de GNL/an

I.3 Description du complexe

Le complexe GL1/Z dispose d'une capacité de production de 7,8 millions de tonnes par an de GNL et se compose de 6 trains de liquéfaction identiques conçus chacun pour un fonctionnement autonome.

Le complexe GL1/Z est composé de trois zones distinctes :

I.3.1 Zone Utilités

Les utilités constituent une zone importante au sein du complexe GL1/Z. Elles permettent d'assurer la fourniture de tous les besoins pendant le démarrage et la marche normale des trains de liquéfaction, dont :

- ✓ **La source d'énergie** : la vapeur d'eau est la source d'énergie choisie pour le complexe (trois chaudières haute pression 62 bars et une chaudière basse pression 4,5 bars)
- ✓ **La source de refroidissement** : l'eau est la source de refroidissement véhiculée par un ensemble de six (06) pompes de grande puissance de 175 000 m³/h chacune.
- ✓ **La production d'électricité** : la production d'électricité est assurée par trois (03) alternateurs entraînés par des turbines à vapeur et fournissent 36 MW par générateur.
- ✓ **L'unité de dessalement** : elle permet de produire l'eau distillée nécessaire à l'alimentation des chaudières.

Chapitre I : Présentation du complexe GL1\Z et le procédé de liquéfaction du gaz naturel

- ✓ **Production d'air comprimé :** une grande partie de l'instrumentation du complexe est de type pneumatique. La production de l'air comprimé est assurée par un ensemble de quatre (04) compresseurs et d'un compresseur d'air de secours.

I.3.2 Zone Process

Le complexe GL1/Z comprend six trains de liquéfaction identiques d'une production en parallèle. Chaque train de liquéfaction est composé de huit sections à savoir :

- ♣ La section de décarbonatation.
- ♣ La section de déshydratation.
- ♣ La section de démercurisation.
- ♣ Le pré-refroidissement.
- ♣ La section séparation et tour de lavage (Phase lourde / phase légère).
- ♣ La section de fractionnement.
- ♣ Le circuit de réfrigérant mixte.
- ♣ La section de liquéfaction.

Avant d'entamer la description du procédé de liquéfaction il est utile de connaître la composition du gaz naturel.

I.3.3 Zone Terminal

C'est la zone de stockage et de chargement ; elle est constituée de :

- Trois (03) réservoirs de GNL d'une capacité de 100 000 m³ stockés sous une pression de 1,03 bar et à une température de -162°C et deux réservoirs de gazoline d'une capacité de 14 500 m³.
- Une station de pompage de GNL d'une capacité de 10 000 m³/h.
- Deux (02) quais d'expédition avec dix (10) bras de chargement pour méthaniers de 50.000 m³ à 125.000 m³.

Le tableau 1 et 2 représentent les compositions chimiques et les conditions de stockage du gaz naturelle respectivement.

Chapitre I : Présentation du complexe GL1\Z et le procédé de liquéfaction du gaz naturel

Tableau I.2 : Composition chimique du gaz naturel.

Composants	Pourcentage molaire (%)
Azote (N ₂)	5,80
Helium He	0,19
Dioxyde de carbone CO ₂	0,21
Methane (Méthane) C ₁	83,00
Ethane C ₂	7,10
Propane C ₃	2,25
iso butane iC ₄	0,40
Butane nC ₄	0,40
Iso pentane iC ₅	0,12
Pentane nC ₅	0,15
Les essences C₆₊	0,18
Total	100,00

Tableau I.3 : Conditions de stockage du GNL. [2]

Caractéristiques	Valeurs
Masse moléculaire (g/mole)	18,2
Pression (bar)	1,03
Température (°C)	-162

I-5 Description du procédés de liquéfaction [3]

Le complexe GL1/Z utilise un procédé de liquéfaction type APCI (Air Product Chemical Incorporation) avec une capacité de production théorique de 53220 m³/ jour de GNL et cela pour les six (06) trains existant à raison de 8870 m³/jour de GNL pour chaque train.

Avec deux bras de chargement pour charger les méthaniers et une capacité de stockage de 300.000 m³ de GNL, Ce procédé est constitué par plusieurs sections pour liquéfier le gaz naturel, ce procédé est présenté dans la (Figure I-1).

Chapitre I : Présentation du complexe GL1\Z et le procédé de liquéfaction du gaz naturel

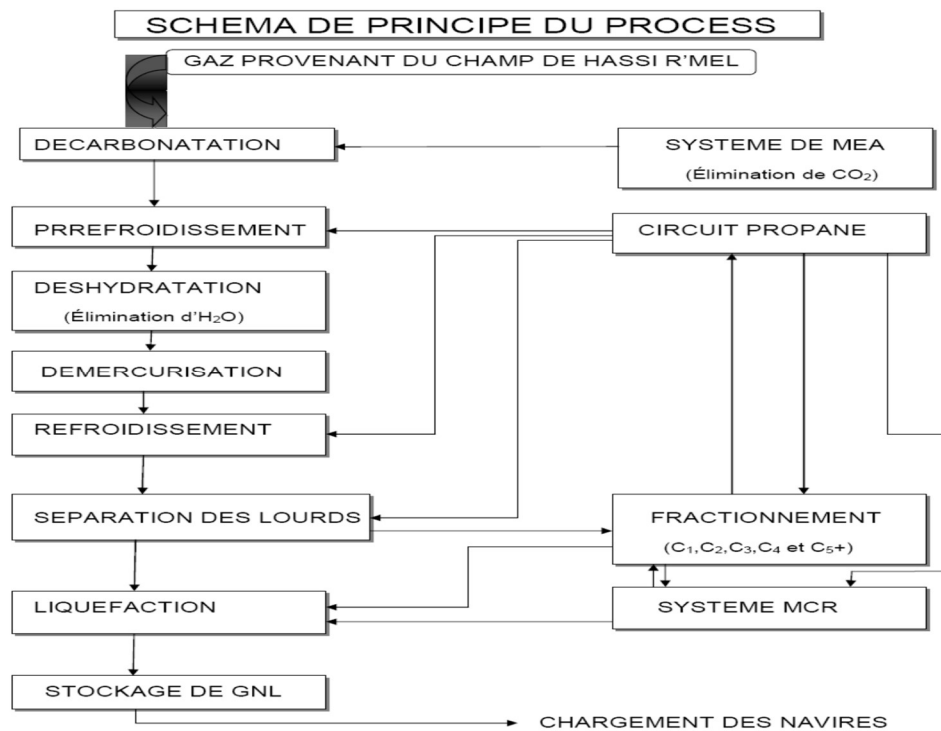


Figure I.1 : Les principales étapes de liquéfaction du gaz naturel.

Le gaz d'alimentation passe par trois (03) différentes étapes de traitement.

1/ Section de traitement de gaz : Elle comprend trois sous- sections :

- Décarbonatation : élimination du CO₂.
- Déshydratation : élimination de l'eau.
- Démercurisation : élimination de mercure.

2/ Section de séparation et de liquéfaction : Elle comprend deux sous- sections :

- Séparation des hydrocarbures lourds.
- Liquéfaction du gaz naturel.

3/ Section de fractionnement : comprend quatre sous- sections :

- Déméthanisation : récupération de méthane.
- Dééthanisation : récupération de l'éthane.
- Dépropanisation : récupération du propane.
- Débutanisation : récupération du butane.

I.4.1 Section de traitement de gaz

Les composants du gaz naturel tels que le gaz carbonique, la vapeur d'eau et les hydrocarbures lourds tendraient à se condenser et à se solidifier aux basses températures bien avant la température de liquéfaction du gaz naturel (-162°C), provoquant ainsi l'obstruction

Chapitre I : Présentation du complexe GLV et le procédé de liquéfaction du gaz naturel

des tuyauteries et des équipements froids. C'est pour cette raison que l'on doit éliminer ces composants gênants.

I.4.1.1 Décarbonatation

Le gaz carbonique est extrait du gaz naturel par lavage de celui-ci à contre-courant dans une colonne par une solution aqueuse à 15% de Mono Ethanol Amine (MEA). Cette élimination s'effectue selon la réaction réversible suivante :



À la température ambiante et une pression de 40 bars, la MEA et le CO₂ forment un mélange instable correspondant au second membre de la réaction, tandis qu'à chaud et sous une basse pression, le mélange se détruit en libérant le CO₂ et régénérant ainsi la solution aqueuse de MEA agit comme un agent d'absorption dans le système de décarbonatation et réduit la teneur du CO₂ présent dans le GN de 1400 ppm à 90 ppm

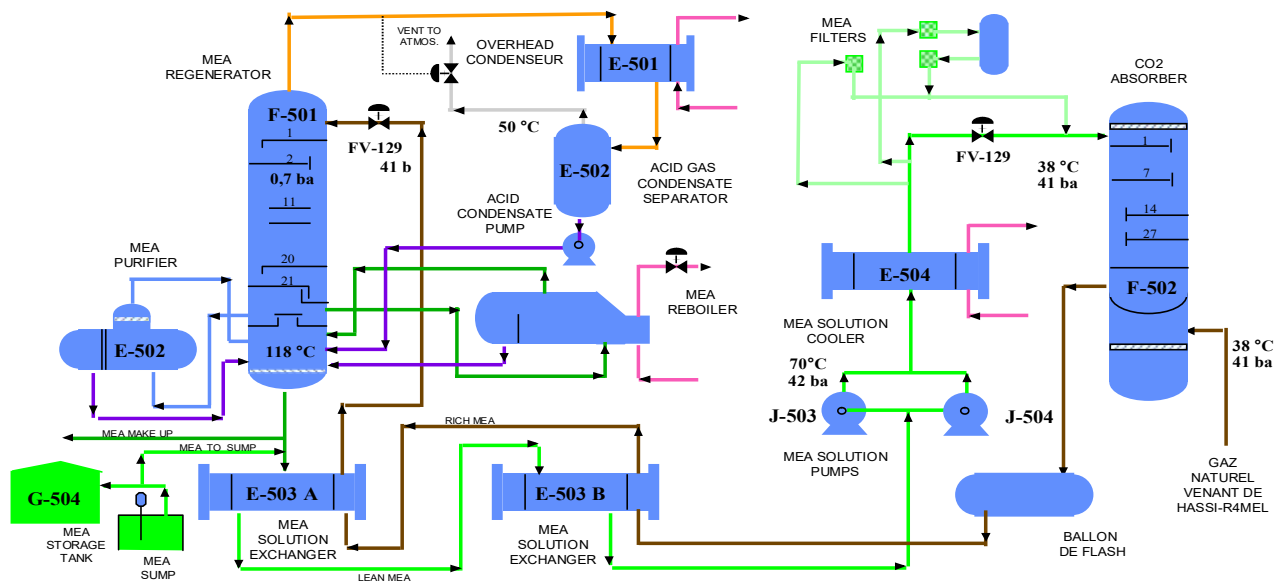


Figure I.2: Schéma de la section décarbonatation.

I.4.1.2 Déshydratation

Le système de déshydratation sert à éliminer les vapeurs d'eau par adsorption par l'intermédiaire des sécheurs pour éviter la formation de bouchons de glace qui causeraient des bouchages des équipements de liquéfaction.

Chapitre I : Présentation du complexe GL1\Z et le procédé de liquéfaction du gaz naturel

Le gaz naturel venant de l'absorbeur de CO₂ pénètre dans les tubes du pré-refroidissement où il sera refroidi à l'aide de propane liquide, ce qui provoque la condensation d'une partie de la vapeur d'eau contenue dans le gaz naturel et passe ensuite dans le ballon séparateur où l'eau de condensation est retenue et purgée. Le gaz pénètre ensuite dans un des deux sécheurs (le second étant en régénération) et traverse les tamis moléculaires en perdant progressivement son humidité.

À la sortie de chaque sécheur, le gaz passe à travers des filtres afin de retenir les particules en suspension.

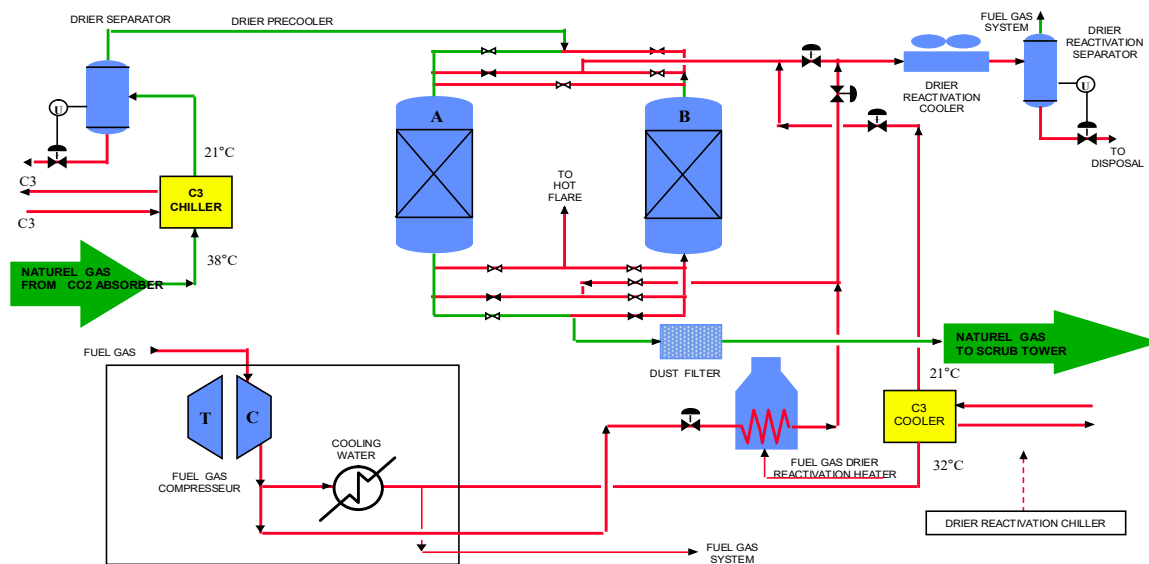


Figure I.3 : Schéma de la section déshydratation.

I.4.1.3 Démercurisation

Après séchage, le gaz passe dans un démercuriseur utilisant du charbon actif imprégné de soufre afin d'éliminer le mercure jusqu'à une teneur de 0,001 g/Nm³. Lors du réchauffage des installations, le mercure a un comportement particulier en matière de corrosion. Il devient très agressif vis-à-vis de l'aluminium matériau utilisé pour la plupart des équipements cryogéniques.

Chapitre I : Présentation du complexe GLV et le procédé de liquéfaction du gaz naturel

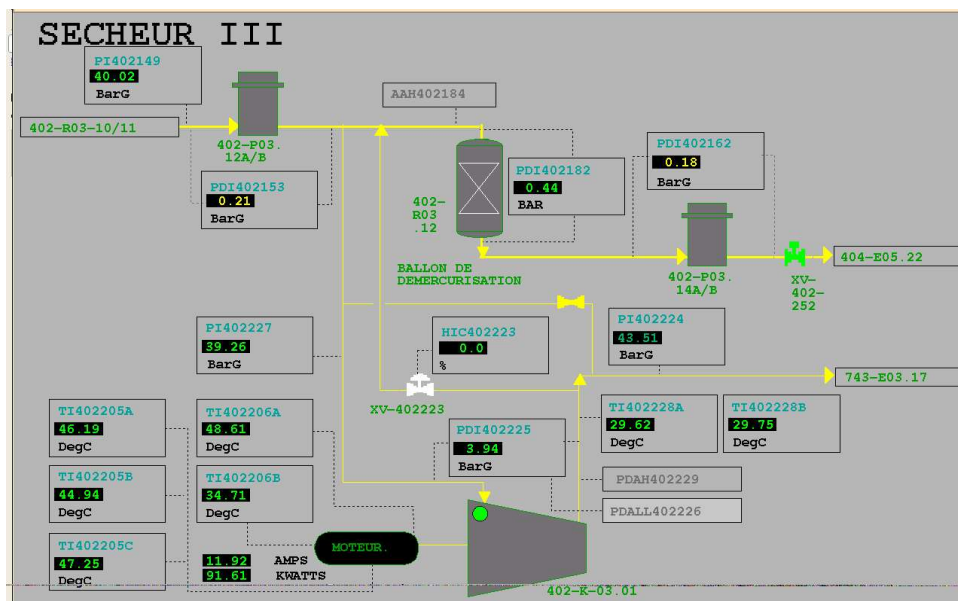


Figure I.4 : vue DCS de la section déshydratation.

I.4.2 Section de séparation et de liquéfaction

I.4.2.1 Séparation

La section de séparation est conçue pour séparer les hydrocarbures lourds du gaz naturel d'alimentation, afin de pouvoir le liquéfier et par la suite de le stocker, les hydrocarbures lourds ainsi extraits sont envoyés vers la section de fractionnement.

Le gaz d'alimentation venant de la section de traitement du gaz est refroidi à -26°C par deux échangeurs à propane. Il est ensuite injecté au milieu de la tour de lavage où les produits lourds sont condensés et séparés du méthane sous l'action d'un courant de reflux et de deux rebouilleurs l'un au propane et l'autre à vapeur, puis sont recueillis sous forme liquide au bas de la colonne et dirigés vers la section de fractionnement.

La phase vapeur quittant la colonne est associée à un débit de recyclage de propane provenant de la section de fractionnement permettant ainsi de retenir les dernières traces de pentane et de maintenir un débit de reflux acceptable dans la colonne pour l'envoi à la section liquéfaction.

I.4.2.2 Liquéfaction

L'échangeur principal liquéfie le gaz naturel traité (GNT) en utilisant le MCR (Multi composants réfrigérant) comme réfrigérant. Le GNT pénètre en bas de l'échangeur principal

Chapitre I : Présentation du complexe GL1\Z et le procédé de liquéfaction du gaz naturel

et progresse vers le haut où il traverse les douches de MCR, et quitte l'échangeur sous forme liquide à une pression de 28,3 bars et une température de -148°C.

La liquéfaction du GN se fait en deux temps :

Tout d'abord, le GN pénètre dans le faisceau central de l'échangeur principal où il est réfrigéré à -110°C par échange thermique avec les faisceaux du MCR liquide et du MCR vapeur; puis le gaz partiellement condensé est liquéfié complètement dans le faisceau froid de l'échangeur principal par échange thermique avec le MCR vapeur condensé et se dirige vers l'échangeur à -148°C et sous une pression de 24 bars, en se combinant à la sortie avec un courant de propane et d'éthane en provenance du fractionnement, refroidi dans l'échangeur de rejet. Ensuite, ce mélange liquide/gaz est détendu dans une vanne jusqu'à 1,5 bars et sa température est abaissée à -158°C puis subit une deuxième détente jusqu'à 1 bar dans le ballon dé-azoteur pour éliminer l'azote dissous dans la phase liquide du gaz naturel liquéfié.

Les composants légers, essentiellement l'azote, sont extraits par vaporisation et montent le long de la colonne. La phase liquide GNL débarrassée de l'azote est récupérée au fond du déazoteur d'où elle est acheminée vers le stockage à l'aide des pompes GNL.

I.4.2.3 Système de réfrigération mixte MCR (Multiple Composant Réfrigérant)

Le MCR est un mélange d'azote, de méthane, d'éthane et de propane. Ce mélange frigorigène circule dans une boucle fermée comprenant deux compresseurs où il sert à liquéfier le GN dans l'échangeur principal et le réfrigérant du condenseur de tête de la tour de lavage.

Le MCR à basse pression de 1,9 bars et à une température de -35°C provenant du premier compresseur MCR à 12,3 bars et s'échauffant à 73°C est refroidi à 32,3°C dans un échangeur à eau de mer avant d'être comprimé à nouveau dans le deuxième compresseur MCR à 44,7 bars, d'où il est refoulé à une température de 132,1°C. Le MCR haute pression est ensuite refroidi tout d'abord à 32,2°C dans un échangeur à eau de mer puis à -30,5°C dans les échangeurs à propane (3 niveaux) d'où, il sort à une pression de 42,8 bars. Ce refroidissement a pour effet de condenser les constituants lourds du réfrigérant mixte, essentiellement l'éthane et le propane. Les deux phases sont séparées dans le ballon séparateur MCR haute pression. La composition du MCR est donnée dans le tableau II.4 ci-dessous.

Chapitre I : Présentation du complexe GL1\Z et le procédé de liquéfaction du gaz naturel

Tableau I.4 : Composition molaire du MCR

Composition	Pourcentage molaire
Azote (N ₂)	5
Méthane (C ₁)	45
Ethane (C ₂)	39
Propane (C ₃)	11
Total	100

I.4.3 Section de fractionnement

L'usine de fractionnement est alimentée par les produits du fond de la tour de lavage. Cette unité est conçue pour séparer les composants des produits suivants :

- ✚ Méthane d'appoint pour le réfrigérant mixte MCR et le GNL.
- ✚ Ethane d'appoint pour le réfrigérant mixte MCR et le GNL.
- ✚ Propane d'appoint pour le système propane, le MCR et le GNL.
- ✚ Butane d'appoint du GN d'alimentation de l'échangeur principal.
- ✚ Gazoline comme produit commercialisable.
- ✚ Gaz combustible de procédé des chaudières.

La section fractionnement est constituée essentiellement de quatre (04) colonnes de distillation en cascade qui sont :

- ✚ La colonne de déméthanisation.
- ✚ La colonne de déethanisation.
- ✚ La colonne de dépropanisation.
- ✚ La colonne de débutanisation.

I.4.4 Stockage et chargement du GNL

Le GNL produit par les six (06) trains du procédé est pompé vers la zone de stockage constituée de trois (03) bacs à double paroi métallique ayant une capacité de 100 000 m³ chacun sous une pression atmosphérique et une température de -162°C.

Chapitre I : Présentation du complexe GL1\Z et le procédé de liquéfaction du gaz naturel

Lors du remplissage des réservoirs, une certaine quantité de produit se vaporise du fait des pertes de chaleur. La vapeur du réservoir est recueillie dans un collecteur qui l'envoie au compresseur de gaz combustible de chaque train.

Le GNL peut être transféré d'un réservoir à un autre lorsqu'il n'y a pas chargement, en utilisant la pompe de transfert. Le chargement du GNL est précédé par le refroidissement de la canalisation de la zone de chargement. La pompe de refroidissement aspire une petite quantité de GNL du réservoir de stockage et envoie ce dernier dans la canalisation chaude de la zone du chargement. Le GNL vaporisé est repris par la soufflante des gaz résiduels puis envoyé dans le collecteur de revus.

Le chargement s'effectue au moyen de cinq (05) pompes de chargement du GNL fonctionnant en parallèle et transférant le GNL du réservoir de stockage au navire en passant par les bras de chargement. Les vapeurs résiduelles du navire sont renvoyées au collecteur des vapeurs par la soufflante pour les envoyées au réseau fuel gaz.

Chapitre II : Généralité sur le mercure

II.1 Introduction

Les industries de GNL, ont trouvé dans les alliages d'aluminium des produits qui répondent à leurs besoins spécifiques. Parmi les propriétés les plus remarquables de ces alliages, leur légèreté, leur bonne conductibilité thermique et leur résistance à la corrosion. Seul le mercure peut avoir un effet néfaste sur ce type de matériau. Malheureusement, la plupart des gisements mondiaux en contiennent.

II.2 Généralités sur le Mercure :

II.2.1 Propriétés physico-chimiques atomiques :

Le mercure tire son symbole **Hg** du mot grec latinisé hydrargyrum (argent liquide).

Le mot actuel a été introduit au **VI** siècle par les alchimistes qui le représentaient par le symbole de la planète mercure. [4]



Figure II.1 le cinabre HgS

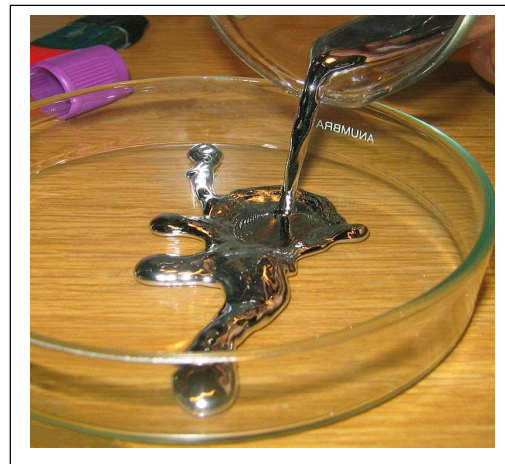
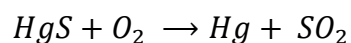


Figure II.2. Le mercure à l'état naturel

À 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 de diamètre d'environ 1,54 Å.

À l'état naturel, le mercure se trouve sous forme de cinabre HgS dont l'aspect est rouge. Son extraction se fait par grillage de minerai à l'air selon la réaction suivante :



Les propriétés du mercure sont exceptionnelles comparées à celle des autres métaux ; il se solidifie au-dessous de $-38,87$ °C. En outre le mercure est le plus volatil de tous les métaux, il bout à $356,90$ °C et sa densité est égale à 13,546 à 20°C.

Chapitre II : Généralité sur le mercure

Le mercure, même à l'état liquide possède un arrangement atomique, en effet un examen aux rayons X montre un atome central entouré de six atomes distants de 3,0005 Å. On lui attribue ainsi une structure hexagonale et cette structure persiste même au chauffage à 250°C.

Le vif argent, l'ancien nom français du mercure, est considéré comme un métal noble par rapport à sa réactivité et le potentiel de réaction est :



Le mercure, quand il est brillant, en couche mince, il laisse passer une lumière bleue, sa masse volumique est de 13,6 g/cm³ à 20°C, son coefficient de dilatation est de 1,815 10⁻⁴ et sa résistance électrique est élevée, de l'ordre de 94,0733 micro-ohms.cm.

Enfin le mercure conduit assez mal la chaleur, 0,02 cal.cm/cm².sec.deg.

À l'air libre, il s'altère lentement, en se recouvrant d'une pellicule grise d'oxyde mercurieux à 350°C, il s'oxyde plus rapidement en donnant de l'oxyde mercurique rouge HgO. Il est attaqué par le chlore à froid, par le soufre à chaud et il décompose l'acide sulfurique concentré et l'acide nitrique. [5]

Les tableaux (II.1, II.2) ci-dessous résument les propriétés physico-chimiques et atomique du mercure.

Tableau II.1 : propriétés atomiques du mercure [6]

Noms	Mesure
Masse atomique	200.59 g/mole
Rayon atomique	150-171 pm
Rayon de covalence	149 pm
Rayon de Van Der Waals	155 pm
Configuration	(Xe) 4f ¹⁴ 5 d ¹⁰ 6s ²
Structure cristallisée	Rhombohedral

Tableau II.2 : propriétés physiques du mercure [6]

Noms	Mesure
Masse volumique	<ul style="list-style-type: none">13.57 kg/m³ pour le mercure liquide à 20 °C

Chapitre II : Généralité sur le mercure

	<ul style="list-style-type: none">• 14,6 kg/m³ Pour le mercure solide
Pression de vapeur	0.00163 mbar à 20°C
Température d'ébullition	357°C
Température de fusion	-39°C
Volume molaire	14.09 10 ⁻⁶ m ³ /mole
Chaleur spécifique	0.1397 J/gk
Viscosité (0°C)	1.685 mPa.S
Conductivité thermique	8.43 W/ (m.K)

II.3 Différentes formes de mercure dans les gisements pétroliers et gaziers

Le mercure est un métal, dit lourd, qui se combine facilement à beaucoup d'éléments et de molécules (métaux, soufre, molécules inorganiques ou organiques), il est toxique sous presque toutes ses formes. Le mercure est présent naturellement dans le sol et la roche tout au long de la croûte terrestre, y compris dans les formations qui composent les réservoirs de pétrole et de gaz.

Le mercure peut se présenter sous plusieurs formes chimiques :

➤ **Mercure élémentaire** : ou mercure métallique (Hg⁰) : Le mercure élémentaire se retrouve naturellement dans les composés géologiques. Il est soluble dans les hydrocarbures aliphatiques liquides, très adsorbant sur les surfaces métalliques et c'est pour cette raison qu'il réagit avec les produits de corrosion des oxydes de fer sur les tuyaux et les parois des équipements. Le degré de volatilité du contaminant est très élevé et réparti principalement parmi les flux de produits de gaz naturel et GPL (gaz de pétrole liquéfié).

➤ **Mercure organique** : les composés de mercure organique tels que Hg(CH₃)₂ et Hg(C₂H₅)₂ dissous sont très solubles dans le pétrole brut et le condensat de gaz, les tendances d'adsorption sont similaires au mercure élémentaire mais différent par leur point d'ébullition et leur solubilité.

➤ **Sels de mercure inorganiques (ioniques)** : les sels de mercure tels que HgS, HgO, Hg₂Cl₂, Hg(NO₃)₂ sont solubles dans le brut et le condensat de gaz et ils se répartissent à la phase aqueuse dans les séparations primaires. Les chlorures mercuriques ont une solubilité élevée dans les liquides organiques.

Chapitre II : Généralité sur le mercure

➤ **Le mercure complexe (HgK)** : Le mercure peut exister dans les hydrocarbures en tant que complexe, où K peut être un acide organique, un sulfure organique, un thiophène, un mercaptan ou un thiol.

➤ **Composés de mercure en suspension** : comme le sélénure de mercure (HgS) qui est insoluble dans l'eau et le pétrole mais peut être présent sous forme de particules solides en suspension de très petites dimensions.

II.4 Répartition du mercure dans les différents gisements à travers le monde

Il est rapporté que les ceintures de mercure se trouvent à travers la surface de la planète et semblent être associées aux frontières entre les plaques tectoniques existantes ou anciennes. Les plus grands dépôts de mercure dans le monde sont situés au-dessus des zones où la subduction des plaques s'est produite en combinaison avec un degré d'activité volcanique.[7]

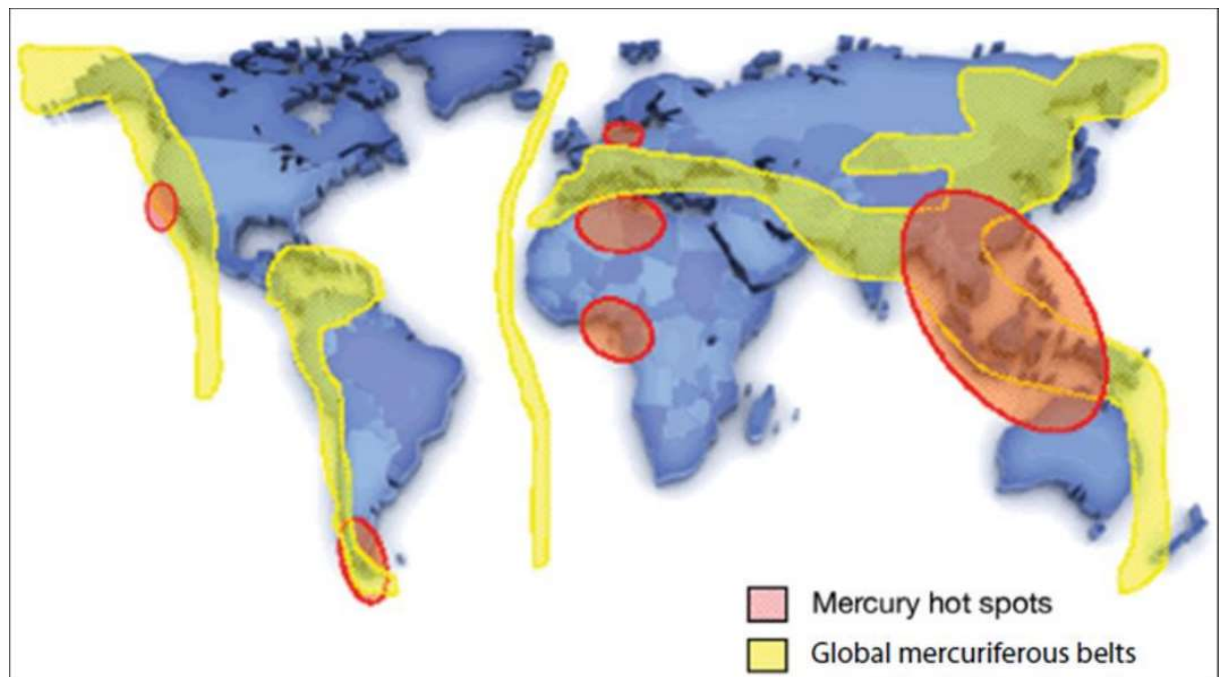


Figure II.3: localisation des ceintures de mercure

On remarque que les régions du nord et du sud-ouest de l'Afrique ainsi que l'Asie pacifique représentent des 'Mercury hot spot, c'est-à-dire que ce sont les régions avec une grande concentration en mercure.

Les concentrations en mercure de certains pétroles bruts sont indiquées dans le tableau suivant :[8]

Chapitre II : Généralité sur le mercure

Tableau II.3: concentration en mercure dans le pétrole brut.

Régions	Concentration en mercure ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
Algérie	13.3
Afrique	2.7
Asie	220.1
Europe	8.7
Moyens Orient	0.8
Amérique du Sud	5.3
Amérique du Nord	3.2

On remarque que l'Asie est la région qui présente la plus grande concentration en Mercure.

Le brut Algérien contient également de grandes teneurs en mercure

Les concentrations en Mercure de certains champs gaziers sont indiquées dans le tableau suivant :

Tableau II.4: concentration en mercure dans le gaz naturel

Régions	Concentration en mercure ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$)
Algérie	50-80
Europe de l'Est	$1.2 \cdot 10^3$
Allemagne du Nord	15-450
Allemagne du Sud	<0.1-0.3
Moyens Orient	1-9
Amérique du Sud	69-119
Amérique du Nord	0.005-40

Chapitre II : Généralité sur le mercure

Le gaz naturel Algérien présente des teneurs en mercure moyennes comparées aux autres régions.

En effet à la sortie des puits de « Hassi-R'mel », le gaz contient du mercure avec des concentrations variant entre 50 et 100 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$. Après un prétraitement et élimination 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 vers les unités GPL et GNL.

II.4. Actions du mercure sur les métaux

Le principal problème de fonctionnement des équipements d'une installation industrielle est lié au phénomène de la corrosion. La corrosion métallique est un phénomène qui existe depuis que les hommes ont réussi à préparer des métaux qui ne se trouvaient pas à l'état pur dans la nature. La corrosion est le phénomène suivant lequel les métaux et les alliages métalliques subissent de la part de leur environnement, quel qu'il soit, une attaque dont la conséquence est de les faire retourner vers leur forme d'origine de minerais.

II.5.1 Corrosion

II.5.1.1 Définition de la corrosion :

Dans le langage courant la corrosion est généralement synonyme d'un phénomène réactionnel entre le fer et l'air humide provoquant la formation d'une couche de rouille non compacte et peu adhésive. La corrosion est définie comme étant la destruction des métaux qui se produit sous l'effet des réactions chimiques ou électrochimiques avec le milieu ambiant et la perte des qualités spécifiques du matériau qui en résulte.[9]

II.5.1.2 Types de corrosion :

a. Corrosion uniforme ou généralisée

La corrosion peut se produire avec la même vitesse sur toute la surface du métal en contact d'un milieu agressif. Elle se traduit par une diminution uniforme d'épaisseur. Une surépaisseur doit être adoptée pour contrecarrer la perte d'épaisseur et augmenter la durée de vie du matériau. [10]

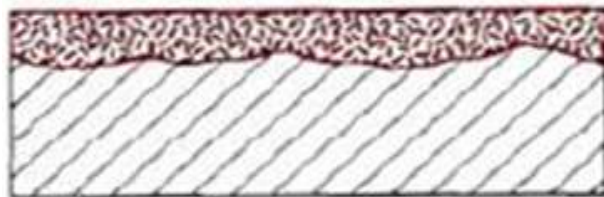


Figure II.4 Corrosion uniforme d'un tube en acier.

b. Corrosion galvanique

Chapitre II : Généralité sur le mercure

Connue aussi sous le nom de corrosion de contact. La notion de couple galvanique correspond à un type particulier de corrosion qui trouve son origine dans la corrosion électrochimique résultant de la formation d'une pile par mise en contact de deux conducteurs différents dans un environnement assurant la circulation du courant (l'électrolyte).

La corrosion galvanique apparaît principalement dans les zones d'assemblage entre différentes structures conductrices à l'aide des éléments métalliques (vis, rivets,...).

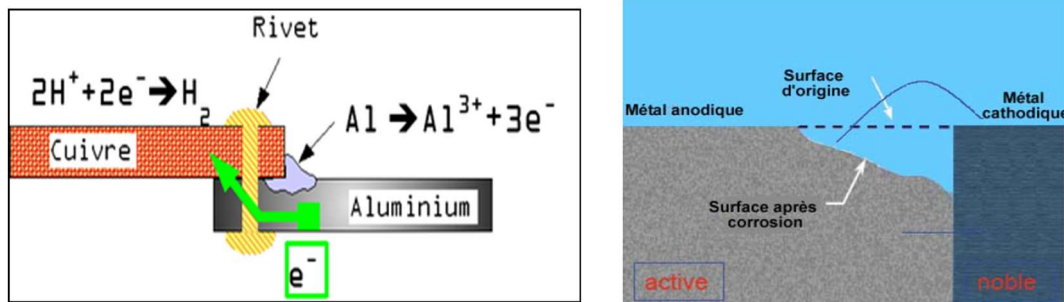


Figure II.5 Corrosion Galvanique

Le comportement d'un métal par rapport à un autre est donné par l'échelle galvanique de Nernst. Tout métal de la liste est dit noble par rapport à l'élément qui le suit.

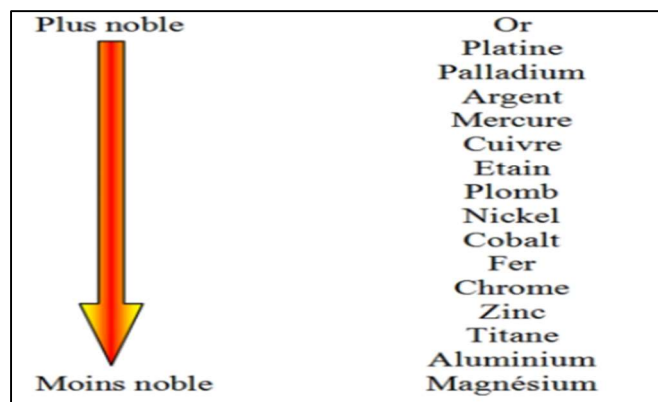


Figure II.6 Echelle galvanique des métaux

c. Corrosion par crevasse

Au contact imparfait entre un métal et un non-métal se forme une fente (caverne) dans laquelle le liquide stagne. Dans le cas où l'on a affaire à une solution aqueuse, l'oxygène dissous dans l'eau se consomme dans un processus de corrosion. L'eau stagnante dans la fente est ainsi appauvrie en oxygène et forme avec l'eau ambiante (extérieure) une pile de concentration, le courant de cette pile corrode le métal non aéré par un processus électrochimique.



Figure II.7 Corrosion cavernouse d'un acier allié sous un joint.

d. Corrosion par piqûres

Cette forme de corrosion est particulièrement insidieuse. L'attaque se limite à des piqûres très localisées et pouvant progresser très rapidement en profondeur, alors que le reste de la surface reste sain.

L'installation peut être perforée en quelques jours sans qu'une perte de poids appréciable de la structure apparaisse. Ce type de corrosion concerne essentiellement les métaux passifs.

Le mécanisme du processus de corrosion est semblable à celui de la crevasse, sauf que dans la corrosion par piqûres on a une corrosion en profondeur et une auto-propagation des ions par gravité.[11]

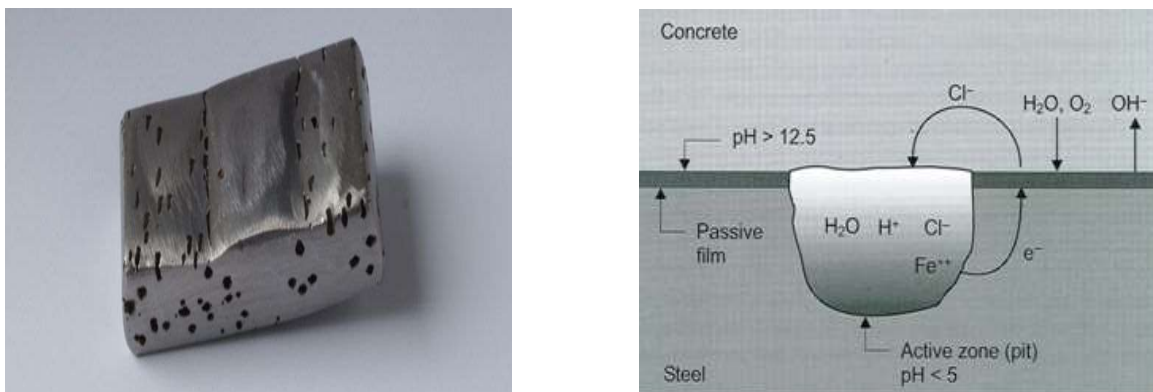


Figure II.8 Corrosion par piqûres d'un acier inoxydable.

e. Corrosion - Erosion

La corrosion-érosion apparaît souvent aux endroits de fortes turbulences telles que les coudes, rétrécissements de tubes et les pompes. La destruction des couches protectrices n'est pas homogène sur les surfaces métalliques ce qui crée des surfaces actives et passives.

Chapitre II : Généralité sur le mercure

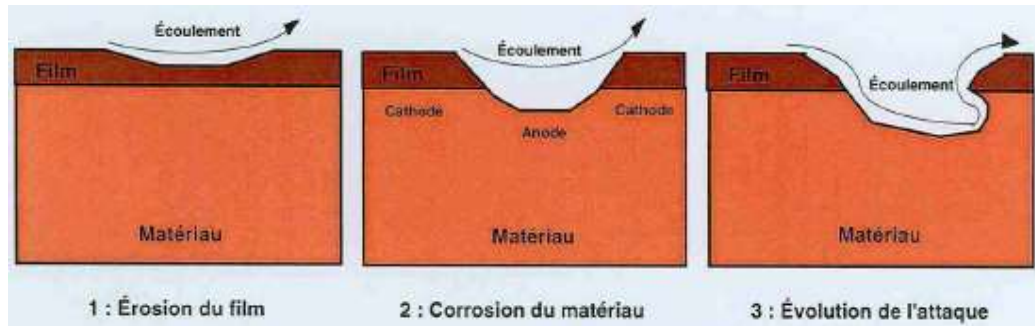


Figure II.9 Représentation schématique du phénomène de corrosion-érosion.

f. Corrosion inter-granulaire

La corrosion inter-granulaire est due à la précipitation de carbures ou d'inclusion non métalliques dans les joints de grain au cours de chauffage entre 700 et 900 °C. La sensibilité à ce type de corrosion est d'autant plus marquée que la teneur en carbone est forte, et la teneur en chrome est plus faible.[12]

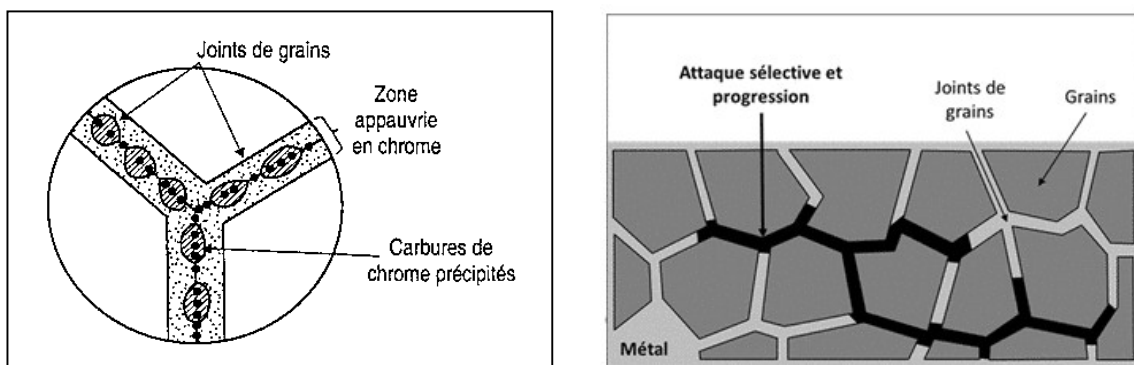


Figure II.10 Corrosion inter-granulaire

g. Corrosion sous contraintes :

On désigne par corrosion sous contrainte la formation de fissures qui démarrent après une période d'incubation plus ou moins longue et qui ensuite peuvent se propager très rapidement et provoquer la mise hors-service des appareils par fissuration.

Chapitre II : Généralité sur le mercure



Figure II.11 Corrosion sous contrainte d'un tube inox en présence des chlorures

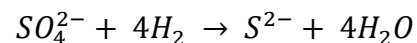
Ce phénomène, particulièrement dangereux, se produit par effets combinés de 3 paramètres :

- ✓ La température : la corrosion sous contrainte se développent rarement en dessous de 50°C
- ✓ Les contraintes appliquées ou résiduelles subies localement par la pièce.
- ✓ La corrosivité du milieu : présence de Cl⁻, H₂S ou milieux caustiques NaOH

h. Corrosion biochimique

La dégradation du métal est due essentiellement à l'activité d'organismes vivants, qui se résume en :

- micro-organismes du genre bactéries (sulfato-reductrices)



- Macro-organismes du type algues.

En général ces organismes vivants peuvent vivre et se reproduire dans des milieux où le $0 < \text{pH} < 11$ et des températures de $- 10^\circ\text{C}$ à $+ 80^\circ\text{C}$ et sous pressions très élevées.



Figure II.12 Corrosion bactériologique

Chapitre II : Généralité sur le mercure

II.5.1.3 Vitesse de corrosion

Dans la pratique la vitesse de corrosion varie selon plusieurs facteurs tels que : la teneur en oxygène dissous, la valeur du pH, la vitesse de l'écoulement, la concentration en sel, température du milieu, etc.

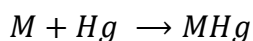
Tableau II.5 : Principaux facteurs de la corrosion

Facteurs du milieu Corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les Conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
<ul style="list-style-type: none">• Concentration du réactif• Teneur en O₂• pH du milieu• Température	<ul style="list-style-type: none">• Composition de l'alliage• Procédés d'élaboration• Impuretés• Traitement thermique/mécanique	<ul style="list-style-type: none">• Etat de surface• Forme des pièces• Emploi d'inhibiteurs• Procédés d'assemblage	<ul style="list-style-type: none">• Vieillissement• Tensions mécaniques• Modification des revêtements protecteurs

II.5.2 Corrosion de quelques métaux par le mercure

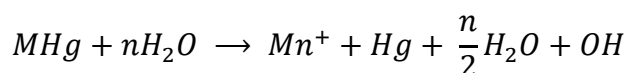
La corrosion par le mercure est un phénomène complexe et se fait en deux étapes :

- La première étape est l'amalgamation du métal selon la réaction :



MHg: Amalgam.

- La deuxième étape est la décomposition de l'amalgame en présence de l'eau selon la réaction :



L'étape (2) régénère du mercure métallique selon un cycle et le mercure libéré ré-amalgame d'autres atomes du métal.

La réaction (1) dépend du taux de dissolution du métal M dans le mercure.

La réaction (2) dépend du potentiel d'oxydoréduction du métal M. Si le métal M a un potentiel noble positif, l'amalgame est stable et ne se décompose pas.

II.5.3 Corrosion des aciers inoxydables par le mercure

La résistance à la corrosion d'un acier inoxydable dépend d'un film d'oxyde dichrome dur et résistant qui s'entretient automatiquement dans un milieu oxydant.

Chapitre II : Généralité sur le mercure

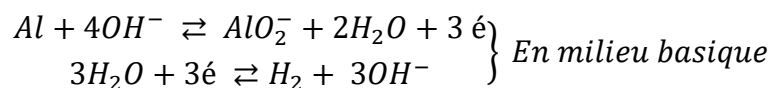
Ce film d'oxyde ne s'entretient pas automatiquement dans un milieu réducteur ou neutre, si le film est altéré, la corrosion se produira. Ceci dit, le mercure métallique forme un amalgame avec le chrome, le fer ou le nickel avec par la suite une corrosion à l'eau liquide.

II.5.4 Effets du mercure sur l'aluminium

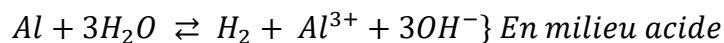
II.5.4.1 Propriétés physico-chimiques de l'aluminium

L'aluminium est un métal blanc, léger, de nombre atomique $Z=13$. Il se cristallise dans le système cubique à face centrée (C.F.C.) avec une distance inter réticulaire $a=4,0114 \text{ \AA}$ et de rayon atomique $r_a = 1,26 \text{ \AA}$. son point de fusion est de $166 \text{ }^\circ\text{C}$ et le potentiel d'électrode d'aluminium est de $-1,66 \text{ V/ENH}$.

En présence d'une solution alcaline, l'aluminium décompose l'eau avec formation de l'ion aluminate AlO_2^- et dégagement d'hydrogène



En solution acide il se dissout en ion Al^{3+} avec dégagement d'hydrogène :



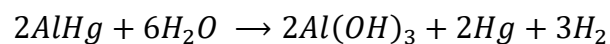
Pour un pH compris entre 4 et 9 et dans des solutions non complexes, l'aluminium tend à se recouvrir d'une couche d'oxyde dont la composition est très controversée.

Enfin quand il est décomposé à l'air, il se recouvre d'une couche d'oxyde ($\text{Al}_2\text{O}_3, n\text{H}_2\text{O}$) isolante qui le protège contre la corrosion.

II.5.4.2 Mécanisme de fragilisation de l'aluminium par le mercure

Le mécanisme de corrosion de type fragilisation par métal liquide entraînent une diminution de la ductilité de l'aluminium du fait de son contact avec le mercure liquide.

La première étape du processus serait la formation, sur la surface de l'aluminium d'un amalgame AlHg . En présence d'eau, cet amalgame se transforme selon :



Entraînant une corrosion localisée par piqûre qui sert d'amorce à la fissuration.

La pénétration de mercure liquide dans cette amorce de fissure provoquerait localement une réduction des forces de liaisons atomiques.

L'aluminium est sensible à la corrosion par piqûre dans tous les milieux naturels.

Chapitre II : Généralité sur le mercure

II.5.5 Les alliages d'aluminium utilisés dans les complexes de GNL

Les alliages d'alumine présentent une bonne tenue aux températures cryogéniques, une résistance mécanique élevée et un bon coefficient d'échange thermique. D'autre part, ils présentent un meilleur rapport qualité/prix et offre en plus de nombreux avantages grâce à leurs légèretés (transport, manutention).

De ce fait, ces alliages sont les plus recommandés dans l'industrie gazière. Les séries d'alliages d'aluminium utilisés dans les complexes GL1/Z sont résumés dans le tableau qui suit :[13]

Tableau II.6 : Les différents types d'alliages d'aluminium

Type d'alliage	Equipement	
SB-209 3003	Brides	ECHANGEUR E-530
SB-247 6061	Métal d'apport	
SB-241 5454	Tuyères	
ER-5356 ou ER-5454	Hand hôles	
SB 210-3003	Tubes	Echangeur principal E-520
5083-0	Plaques tubulaires Fonds Calendre (calandre)	
6061-T6	Supports extérieurs et piping	

II.6 Utilisation :

Le mercure est utilisé dans différents domaines voici certains d'entre eux :

- Dans l'industrie chimique : agent catalytique, agent d'électrolyse, fabrication de différents composés du Mercure (peinture) ...etc.
- Les amalgames dentaires appelés improprement plombages
- Les piles alcalines dites piles bouton ou pile galvanique, en électrochimie, pouvant contenir du mercure avec les couples (Zn^{2+}/Zn) et (Hg/Hg^{2+}).
- Les lampes basses consommation à vapeur de mercure , fluo compactes , doivent maintenant selon les règlements européens contenir moins de 5 mg de mercure .

Chapitre II : Généralité sur le mercure

- Les thermomètres à mercure utilisant la bonne propriété de l'expansion thermique
- Préparation des vaccins (Thiomersal).



Figure II.13 Domaines d'utilisation du mercure

II.7 Toxicité :

le mercure est toxique et écotoxique quelle que soit sa dose, sous toutes ses formes organiques et pour tous ses états chimiques. Sa toxicité dépend notamment de son degré d'oxydation.

Le mercure élémentaire est toxique sous forme de vapeur et en forme ionique sa toxicité s'exprime d'abord via les voies respiratoires, puis il se solubilise dans le plasma, le sang et l'hémoglobine. Ainsi transporté, il attaque ensuite les reins, le cerveau et le système nerveux. Chez la femme enceinte, il traverse facilement le placenta et atteint le fœtus.

Après la naissance un risque perdure puisque le lait maternel humain est aussi contaminé.

II.8 Techniques d'élimination du mercure dans les industries du pétrole et du gaz

L'élimination du mercure est primordiale dans l'industrie des hydrocarbures que ça soit pour des raisons techniques, sanitaire ou commerciales.

Différentes techniques d'élimination du mercure existent, mais la plus utilisée est la technique utilisant des adsorbants, car elle est la plus efficace dans le traitement des hydrocarbures liquides et gaz.

Tout système d'élimination du mercure doit présenter les caractéristiques suivantes :

- Aptitude à éliminer le mercure jusqu'à des concentrations inférieures à $25 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$.
- Respecter les conditions d'exploitation du gaz naturel (pression et de température).
- Capacité de rétention du mercure suffisamment élevée pour éviter le recours à un équipement d'une dimension excessive.
- Une durée de vie longue utile afin d'éviter la saturation en mercure.
- Compatibilité avec les autres composants des courants de gaz naturel tels que le CO_2 , H_2S et H_2O .

Chapitre II : Généralité sur le mercure

- Coûts raisonnables d'investissement et d'exploitation.

Le tableau suivant représente les différents systèmes d'élimination de mercure.

Tableau II.7: les techniques d'élimination du mercure

Méthodes	Etat actuel	Remarques
Refroidissement, condensation et séparation de phases.	Méthode la plus courante pour traiter l'hydrogène dans les usines de chlore/alkil. Également utilisée avec succès pour l'élimination du mercure du gaz naturel à $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ et 74 kg/cm^2 .	Probablement limité aux températures supérieures au point de congélation du mercure $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$ sauf s'il existe des H.C liquides pour dissoudre le mercure. Dans ce cas, les liquides sont contaminés et posent des problèmes. En tout état de cause, la quantité de mercure résiduel dans le gaz sera importante.
Adsorption sur charbon actif.	Des essais en laboratoire avec de l' H_2 à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ contenant $9,8\text{ }10^5\mu\text{g/Nm}^3$. Ont indiqué une efficacité globale de 1% en poids.	Faibles valeurs de saturation indiquent une application uniquement pour le traitement de courants à très faible teneur en mercure.
Adsorption sur tamis moléculaire.	Des essais en laboratoire sur un tamis 13X ont indiqué de très faibles capacités. D'autres essais en laboratoire ont indiqué l'existence d'un tamis moléculaire breveté donnant une élimination à 99.995%.	A l'heure actuelle, aucun tamis moléculaire n'est disponible commercialement pour éliminer le mercure.
Adsorption chimique par le soufre avec charbon ou alumine imprégnée de soufre.	Charbon HGR type Pittsburg actuellement utilisé pour le traitement du gaz d'alimentation dans deux usines de GNL commercial et dans des usines de traitement de gaz.	Les catalyseurs au charbon actif et à l'alumine sont tous deux des candidats de choix.
Sorption par acide chromique sur sillicagel.	Des essais en laboratoire avec de l'hydrogène contenant $4000\mu\text{g/Nm}^3$ ont indiqué une capacité maxi de 0.34 % en poids.	Valeurs de saturation excessivement faibles rendant cette méthode probablement inutilisable.
Adsorption sur carbonate imprégnée d'iode commercial.	Des essais en laboratoire avec de l'hydrogène à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ contenant $9,8\text{ }10^5\mu\text{g/Nm}^3$ ont indiqué une capacité globale de 1 % en poids.	Des valeurs de saturation raisonnables sont possibles aux concentrations élevées. La nécessité est donnée aux faibles concentrations pour évaluation.

Chapitre II : Généralité sur le mercure

<p>Adsorption par PbCl_2 à 1.5 % sur Chromosorb W.</p>	<p>Des essais en laboratoire sur l'air saturé de mercure ont donné une capacité globale de 2 % et une concentration de Hg en sortie de moins de $5 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$.</p>	<p>La garniture peut être régénérée avec du chlore chaud.</p>
<p>Adsorption par amalgame sur charbon imprégné d'argent ou alumine imprégnée d'argent.</p>	<p>L'élimination du mercure est excellente</p>	<p>Coût initial élevé peu propice à son utilisation mais une régénération éventuelle insitu pourrait rendre cette possibilité intéressante si un matériau commercial est mis au point.</p>
<p>Contact avec une solution aqueuse fortement oxydante.</p>	<p>Utilisé pour du mercure, de l'hydrogène dans au moins une usine de chlore/alkil.</p>	<p>Le mercure oxydé peut être réduit en recyclant la solution saturée dans les cellules à électrolyse de l'usine chlore/alkil. Pour régénérer la solution dans une usine de GNL, une autre méthode doit être mise au point, ce qui est peu probable.</p>
<p>Contact du gaz naturel avec du sulfure d'hydrogène fait précipiter des sulfures de mercure.</p>	<p>Procédé breveté.</p>	
<p>Adsorption sur résine échangeuse d'ions.</p>	<p>Procédé breveté par Stamicarbon. Brevet US 4.950.408.</p>	<p>La résine échangeuse d'ions peut être régénérée, ce qui résout le problème des déchets dangereux contaminés de mercure. Testé commercialement avec succès sur les unités de craquage DSM depuis janvier 1990.</p>

Chapitre II : Généralité sur le mercure

Tableau II.8 : Techniques d'adsorption du mercure existantes sur le marché pour les industries des hydrocarbures

Imprégnions	Support	Complexe	Technologie / fournisseur
Soufre	Charbon	HgS	Calgon (HGR) Nucon (Mersorb) Honeywell UOP
Sulfure métallique	Alumine	HgS	Johson mattehry (Puraspec) Honeywell UOP
Sulfure métallique	Charbon	HgS	Nucon (Mersorb) Honeywell UOP
Iodure	Charbon	HgI ₂	Calgon (HGR)
Iodure	Alumine	HgI ₂	Calgon (HGR)

❖ Technique charbon actif imprégné de soufre

L'emplacement des unités de démercuration appelées MRU (Mercury Remol Units), est selon la composition du gaz naturel, peut être après le sécheur, entre l'unité de décarbonatation et le sécheur, avant l'unité de décarbonatation et en combinaison avec le sécheur.

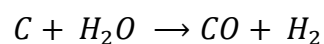
Le charbon actif imprégné de soufre de type HGR est utilisé comme masse démercuration dans le complexe GL1Z, il est produit à partir de tout matériau contenant du carbone. Pratiquement, on utilise la houille, le bois, la coque de noix de coco, le lignite.

Le principe est de créer une structure rigide et poreuse. On calcine le matériau pour obtenir un solide en carbone amorphe et on réalise une "activation" pour dégager un réseau de pores. Il y a deux procédés :

❖ Procédé physique :

Le matériau brut est carbonisé à une température d'environ 600 °C pendant 6 à 8 h. L'activation est une oxydation ménagée à haute température (700 à 1000 °C) en présence d'un mélange faiblement oxydant de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone pendant 24 à 72 h.

Le carbone est consommé selon la réaction suivante :



La réaction se développant plus facilement suivant des directions où le carbone est moins dense, elle crée des "tunnels", ce qui développe la microporosité.

Chapitre II : Généralité sur le mercure

❖ Procédé chimique :

La carbonisation et l'activation sont réalisées simultanément entre 400 et 600 °C en présence d'acide phosphorique ou de chlorure de zinc (ce dernier est interdit pour les applications agroalimentaires). Ces agents interviennent comme catalyseur d'oxydation et permettent à la fois le développement de la microporosité et de la méso porosité par élargissement du diamètre des pores. La fabrication s'achève par des opérations de granulations, de tamisage et de conditionnement.

Ce piège contient environ 13% de soufre réparti en une fine couche sur la grande surface interne des grains de charbon actif de haute porosité.

L'efficacité de ce catalyseur est élevée mais non régénérable d'une durée de vie de quatre années, il peut réduire le taux de mercure jusqu'à 0,01 à 0,03 $\mu\text{g}/\text{Nm}^3$.

Cette grande efficacité de rétention est due à l'affinité du soufre vis-à-vis du mercure ce type de réaction est une chimisorption.

La concentration du mercure à l'entrée influe sur la durée de vie du catalyseur et sur la hauteur du lit sans changer la limite de rétention.

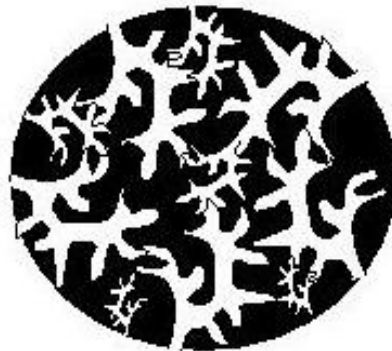


Figure II.14 Schématisation d'un grain de charbon actif illustrant le réseau de pores et la surface interne développée.

❖ La surface spécifique :

La surface spécifique est la surface des pores. Le volume poreux étant important, la surface développée est énorme : de 500 à 1500 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Notons que ce sont essentiellement les micro et méso pores qui créent de la surface. La surface spécifique est calculée en mesurant la quantité d'un gaz adsorbé à basse température (généralement l'azote à 77 °K) et en supposant que la

surface est recouverte par une monocouche de molécules. Connaissant le diamètre d'une molécule et donc sa surface, on en déduit la surface d'adsorption.

Chapitre II : Généralité sur le mercure

La réaction qui a lieu entre le mercure présent dans le gaz naturel et le soufre contenu dans le charbon actif est une adsorption.

On appelle adsorption, la rétention de molécules de gaz sur une surface solide (à différencier de l'absorption : rétention d'un gaz dans un liquide).

Les interactions responsables de l'adsorption sont des forces de Van der Waals et électrostatiques, dues à la polarité des surfaces et à la polarisabilité des molécules. Les liaisons intermoléculaires ainsi formées sont de faible valeur, et peuvent par conséquent être rompues « facilement ». La quantité adsorbée augmente avec la pression du gaz : elle peut donc aller de quelques molécules sur la surface, puis une monocouche et jusqu'à plusieurs couches formant une véritable phase liquide, surtout dans les micropores (figure II.15). Une image est celle de la formation de buée sur une vitre froide allant jusqu'à la formation d'eau liquide. On comprend l'utilité de solide microporeux à grande surface interne pour obtenir de grandes quantités fixées dans un petit volume.

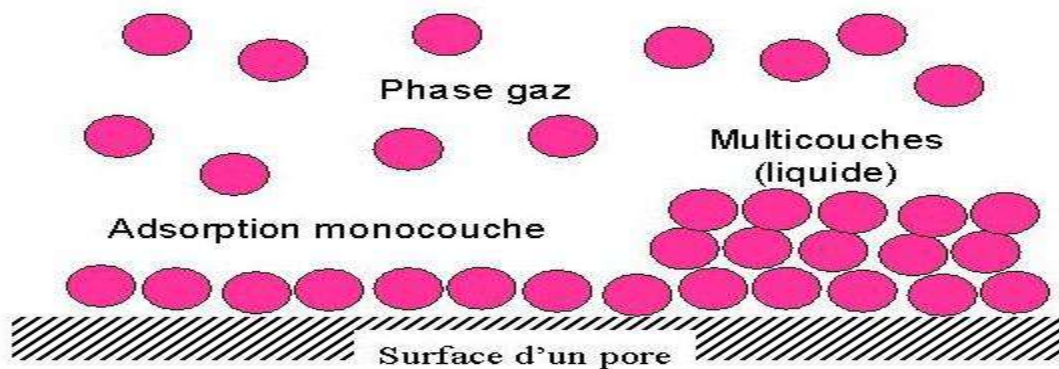


Figure II.15 : Phénomène d'adsorption

Chapitre II : Généralité sur le mercure

❖ Effet de la température sur le catalyseur HGR :

Concentration du mercure ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$) = f (Profondeur du lit)

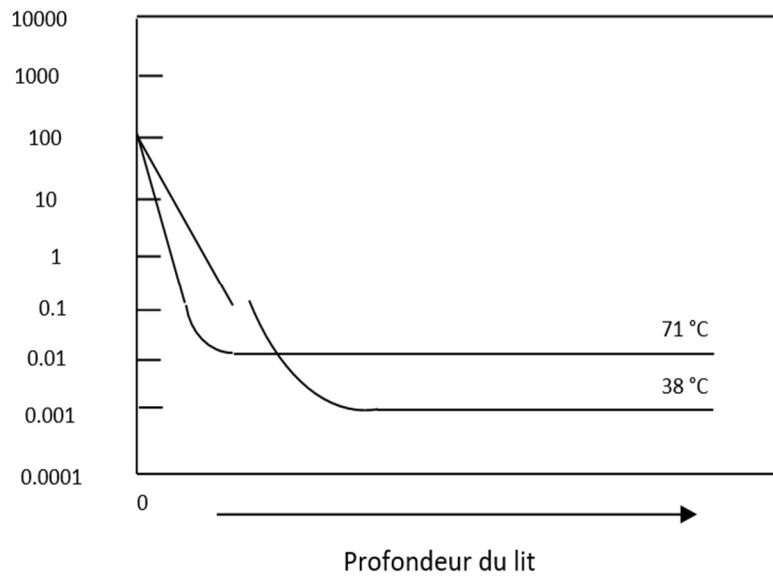


Figure II.16 : Effet de la température

A partir des isothermes ci-dessus, le catalyseur HGR présente une meilleure efficacité d'adsorption à des températures basses.

❖ Effet de la pression sur le catalyseur HGR :

Concentration du mercure ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$) = f (Profondeur du lit)

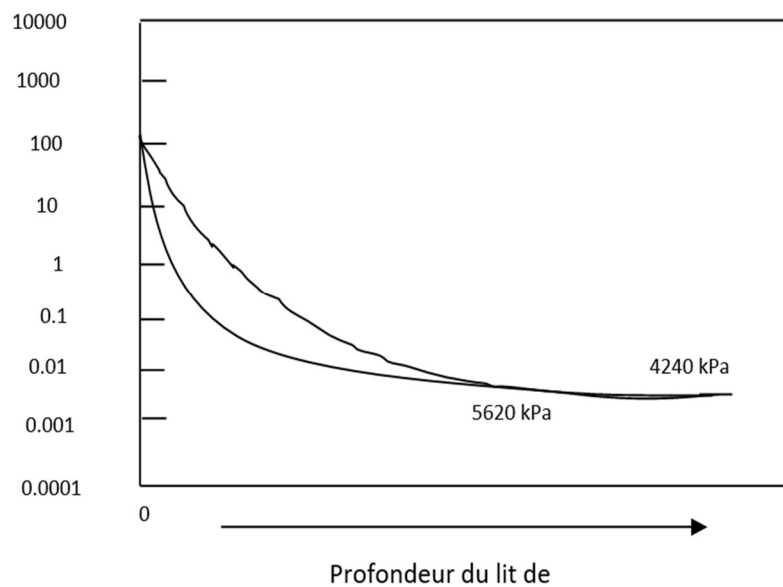


Figure II.17 : Effet de la pression.

Chapitre II : Généralité sur le mercure

Les isothermes ci-dessus montrent que la pression n'influe pas vraiment sur l'adsorption pour le catalyseur HGR.

➤ Effet de la vapeur d'eau sur le catalyseur HGR :

Concentration de mercure ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$) = f (Profondeur du lit)

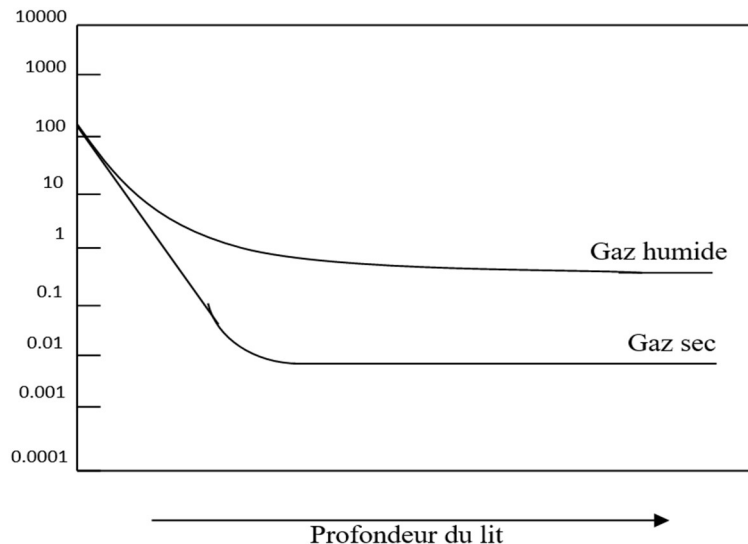


Figure II.18 : Effet de la vapeur d'eau.

Les isothermes ci-dessus montrent que l'adsorption du mercure par le catalyseur HGR est plus efficace pour le gaz sec que pour le gaz humide, ceci s'explique car le catalyseur HGR est un catalyseur positionné après l'unité de déshydratation.

II.9 Les caractéristiques du charbon actif imprégné de soufre :

- Un catalyseur non régénérable avec une durée de vie prévue de 10 ans.
- Une efficacité qui augmente avec la température. La température maximale recommandée est de 100°C pour éviter les pertes de soufre du carbone par vaporisation ou formation de SO_2 . La température minimale recommandée est de 20°C pour maintenir une vitesse de réaction raisonnable.
- La condensation de l'eau et des hydrocarbures doivent être évitées car les liquides bloquent l'adsorption au niveau des pores.
- La capacité peut être affectée par la présence d'hydrocarbures lourds (C_5^+) dans le gaz d'alimentation.

La capacité de réduire les concentrations de mercure à moins de $0.10 \mu\text{g}/\text{Nm}^3$.

Chapitre III : Effets du mercure sur les équipements cryogéniques

III.1 Introduction

La présence de mercure dans le gaz naturel et son effet corrosif sur les équipements des sections cryogéniques des trains de production a toujours été une préoccupation d'exploitation, c'est pourquoi le complexe accorde une grande importance aux suivis réguliers des performances des démercuriseurs.

III.2 Historique :

Il a été reporté une baisse de performance des anciennes charges de charbon actif MERSORB fournies par la société ALCOA installées entre 1995 et 1997 lors de la rénovation du complexe. En effet après 6 ans d'exploitation, la teneur de mercure à la sortie des démercuriseurs dépassait largement les 10 nanogrammes /Nm³ de gaz traité malgré que la concentration de mercure dans le gaz d'alimentation ait toujours été inférieure aux spécifications contractuelles de 50 µg /Nm³. Le complexe a procédé au remplacement des lits de charbon actif imprégné de soufre des démercuriseurs de l'ensemble des trains de production en 2005.

Les nouvelles charges des démercuriseurs de type HGR (charbon actif granulé commercial) ont été fournies par la société CHEVORON CARBON avec supervision de l'installation et des essais de performance.

Les charges installées ont pour but de réduire la teneur de mercure dans le gaz naturel de 50 microgrammes /Nm³ à moins de 10 nanogrammes / Nm³ de GN

III.3 Description du démercuriseur :

Après la déshydratation, le gaz naturel passe à travers un ballon démercuriseur **R-312** qui utilise le charbon actif imprégné de soufre afin d'éliminer le mercure en réduisant sa teneur jusqu'à 10 ng/Nm³.

L'élimination du mercure est due au fait que ce dernier a un comportement particulier en matière de corrosion, il devient très agressif au contact de l'aluminium au niveau de l'échangeur principal.

Le démercuriseur est constitué d'un premier lit de billes en céramique, cette charge est disposée au fond du ballon et sert à supporter le charbon actif imprégné de soufre et empêcher son entraînement avec le gaz. Le deuxième lit est situé au-dessus des billes et séparé d'un filtre flottant. Le démercuriseur est constitué de trois connections de prises de l'échantillon de gaz et de deux lits.[13]

 **Le premier lit :**

Chapitre III : Effets du mercure sur les équipements cryogéniques

Constitué de billes en céramique de ½ pouce et d'un volume total de 47 m³, cette charge est disposée au fond du ballon. Ces billes servent à supporter le lit de MERSORB (nom commercial du charbon actif imprégné de soufre et empêcher son entraînement avec le gaz.

Le deuxième lit :

Constitué de catalyseur, cette charge de **10,487 kg** est disposée au-dessus des billes internes séparées par un filtre flottant.

Le lit supérieur est constitué d'un treillis dont les mailles sont de 0,9 mm, d'un diamètre de **6073 mm** et un diamètre de fil de **1,37 mm**.

Le collecteur de sortie du ballon est également muni d'un filtre avec des mailles de **6,73 mm** conçues avec un fil de **2 mm** de diamètre.

III.3.1 Fiche technique de l'absorbant MERSORB :[14]

- Nom commun : MERSORB
- Type : charbon activé imprégné de sulfure
- Composition : Charbon activé (85 - 90) %
Sulfure (10-15) %
- Forme : granulés
- Dimension : 3mm
- Température maximale admissible :150°C
- Température maximale d'exploitation recommandée :65°C
- Couleur : noire
- Odeur : inodore
- Auto-inflammation :350°C
- Surface d'adsorption :1200 m² /g environ
- Masse volumique :500 g/litre
- Solubilité : soluble dans les solvants organiques
- Temps d'adsorption 10 secondes

Chapitre III : Effets du mercure sur les équipements cryogéniques

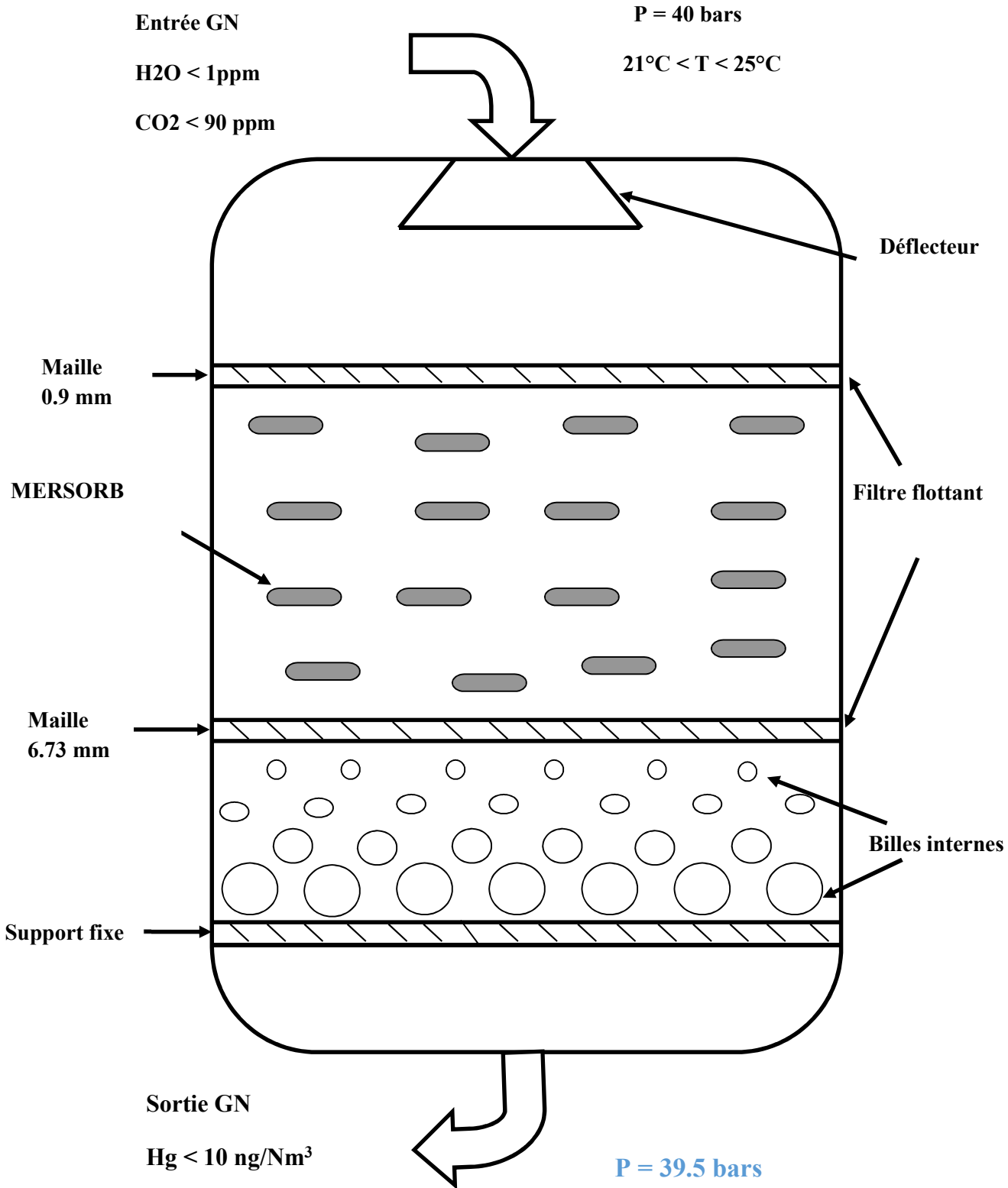


Figure III.1 : vue interne du démercuriseur R-312

Chapitre III : Effets du mercure sur les équipements cryogéniques

III.3.2 Caractéristique du démercuriseur R-312 [15]

- Pression de service :40 bars
- Température de service :20°C
- Pression d'épreuve hydrostatique :74,5 bars
- Perte de charge :0.6 bar
- Surpasseur de corrosion :1,6 mm
- Volume de capacité :38,5 m³
- Poids en fonctionnement :9053,5 kg.

III.4 Les propriétés physicochimiques de l'adsorbant [14]

Les tableaux ci-dessous représentent les propriétés physicochimiques de l'adsorbant MERSORB

Tableau III.1 : les propriétés physiques

Pourcentage de soufre	10-15% massique
L'humidité	3 % maximum.
Masse volumique	608 kg/m ³
Résistance à l'écrasement des grains de 3 mm	7,6 kg

Tableau III.2 : les propriétés chimiques

pH	6-8
Temps de contact recommandé pour l'adsorption	10 secondes
Concentration du Hg atteint	< 0,1 ppm

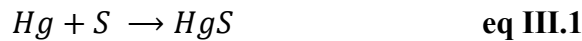
III.5 Fonctionnement du démercuriseur :[16]

Le gaz naturel entre par le haut du ballon R-314 (figure III.2) à travers un distributeur de gaz pour une bonne répartition et sort par le bas après avoir traversé le lit de l'adsorbant et le filtre de sortie.

Le mercure contenu dans le gaz sous forme condensée (micro gouttelettes) et sous forme vapeur de mercure s'adsorbe dans les porosités du charbon actif.

Chapitre III : Effets du mercure sur les équipements cryogéniques

La présence de soufre imprégnant le charbon actif montre qu'une réaction chimique complète le phénomène d'adsorption. On peut penser que la colonne de démercuration ne se comporte pas comme une colonne d'adsorption classique.



D'après la réaction III.1 le produit formé (HgS) en général est lié chimiquement au support, ce qui laisse supposer que la régénération du lit devrait être difficile et non comparable à une désorption habituelle.

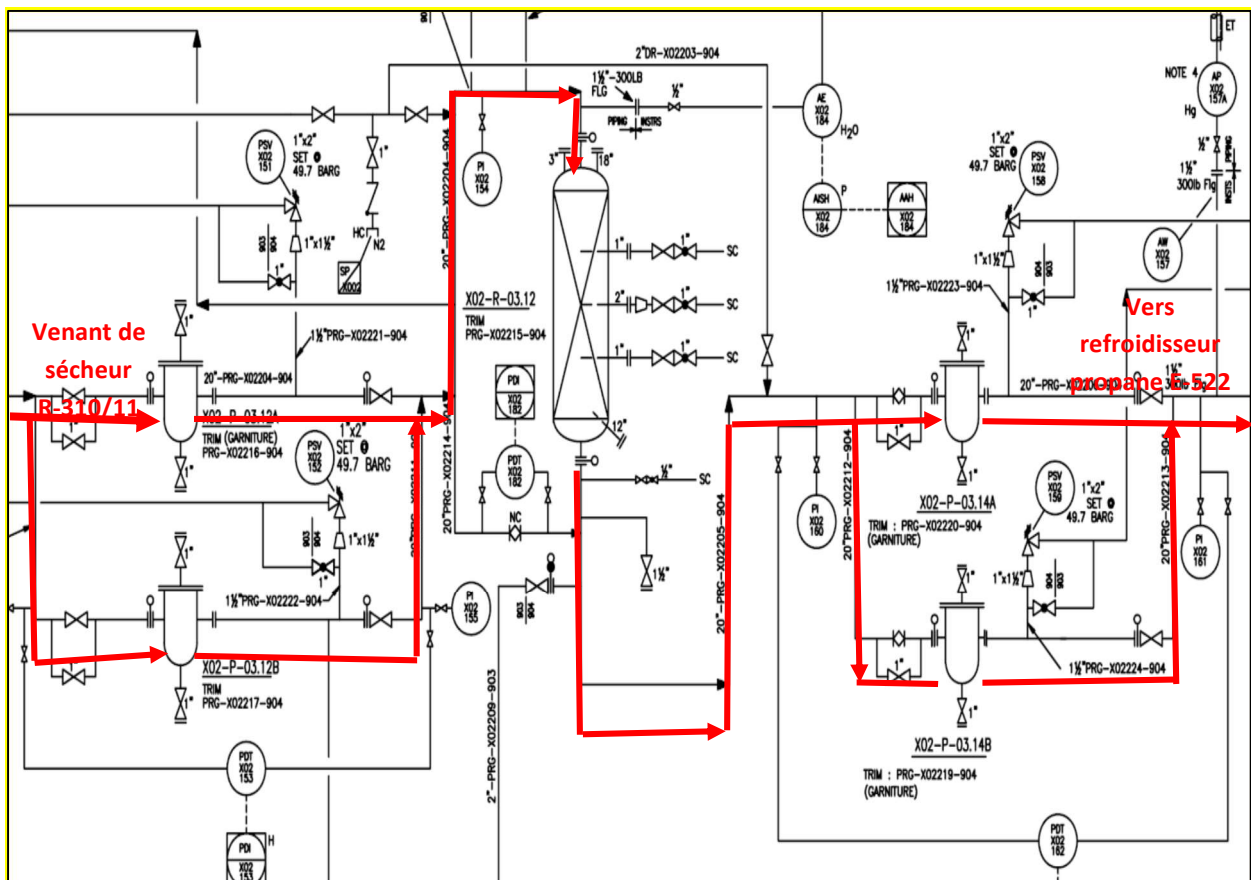


Figure III.2 : Schéma du démercureur R-312

III.6 Analyse de mercure [17]

III.6.1 Appareillage de mesure

L'appareil (figure III.3) utilisé pour obtenir les analyses de Hg dans le gaz naturel mesuré à l'entrée et à la sortie du démercureur, est composé de :

- Un analyseur de mercure : Mercury ultra tracer UT-3000
- Des sacs d'échantillonnages (baudruches) : capacité 3litres.



Figure III.3 Appareil d'analyse Hg UT-3000.

III.6.2 Echantillonnage

Le gaz à analyser est prélevé dans des sacs d'échantillonnage prévus à cet effet ; ces derniers doivent être propres pour cela il faut les vider des inertes par de l'air ou de l'azote, ne contenant aucune impureté qui puisse influencer sur la précision de l'analyse.

III.6.3 Principe de mesure

L'UT-3000 est équipé d'un piège en or pour capturer le mercure présent dans l'échantillon de gaz à analyser ; le mercure présent dans le gaz sera piégé à température ambiante ; le récipient contenant le gaz à analyser est connecté à l'appareil, au démarrage de l'analyse, une pompe aspire le gaz qui passe à travers le piège ; le mercure sera piégé et le gaz est évacué.

Une fois la quantité de gaz contenu dans le récipient est complètement aspirée, le piège en or est chauffé très rapidement ceci libère le mercure comme gaz (désorption thermique).

Celui-ci passe à travers la cellule optique du détecteur qui nous donne la quantité de mercure présente dans le gaz.

III.7 Discussion des résultats :

Trois points de prises d'échantillonnage ont été installés sur les côtés du démercuriseur pour analyser le gaz et le charbon afin de suivre la progression de la charge de mercure à travers la hauteur du lit.

Mais le fournisseur recommande de suivre uniquement la concentration du mercure à l'entrée et à la sortie.

Les diagrammes ci-dessous montrent les variations des concentrations de mercure à l'entrée et la sortie du démercuriseur et le débit de GN en fonction du temps «la première année d'exploitation» des différents trains en production.

➤ Train 200

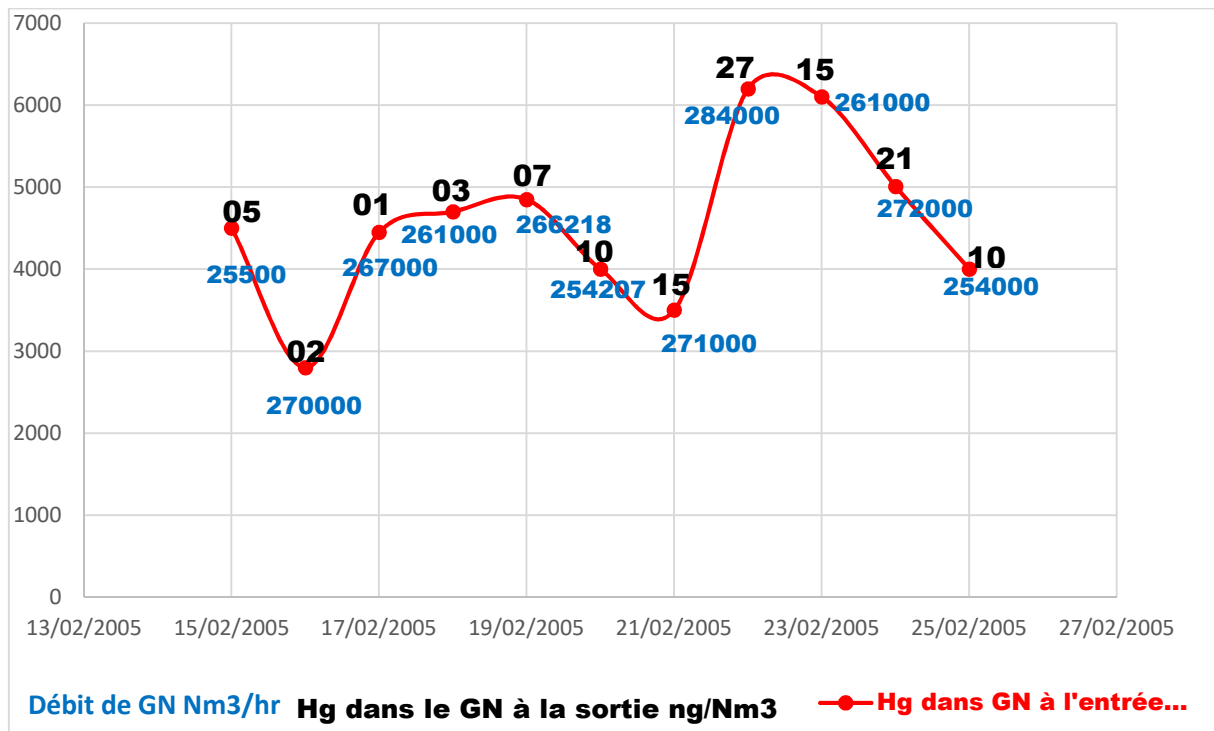


Figure III.4 Diagramme de la teneur en mercure en fonction du temps du train 200.

Nous constatons que les teneurs en mercure à la sortie du démercuriseur répondent aux normes à l'exception de quatre valeurs.

Nous notons également que pour toutes les teneurs en mercure supérieures à 10 ng/Nm³, le débit du gaz d'alimentation dépasse le débit design et même les 270000 Nm³/h. [18]

➤ Train 300

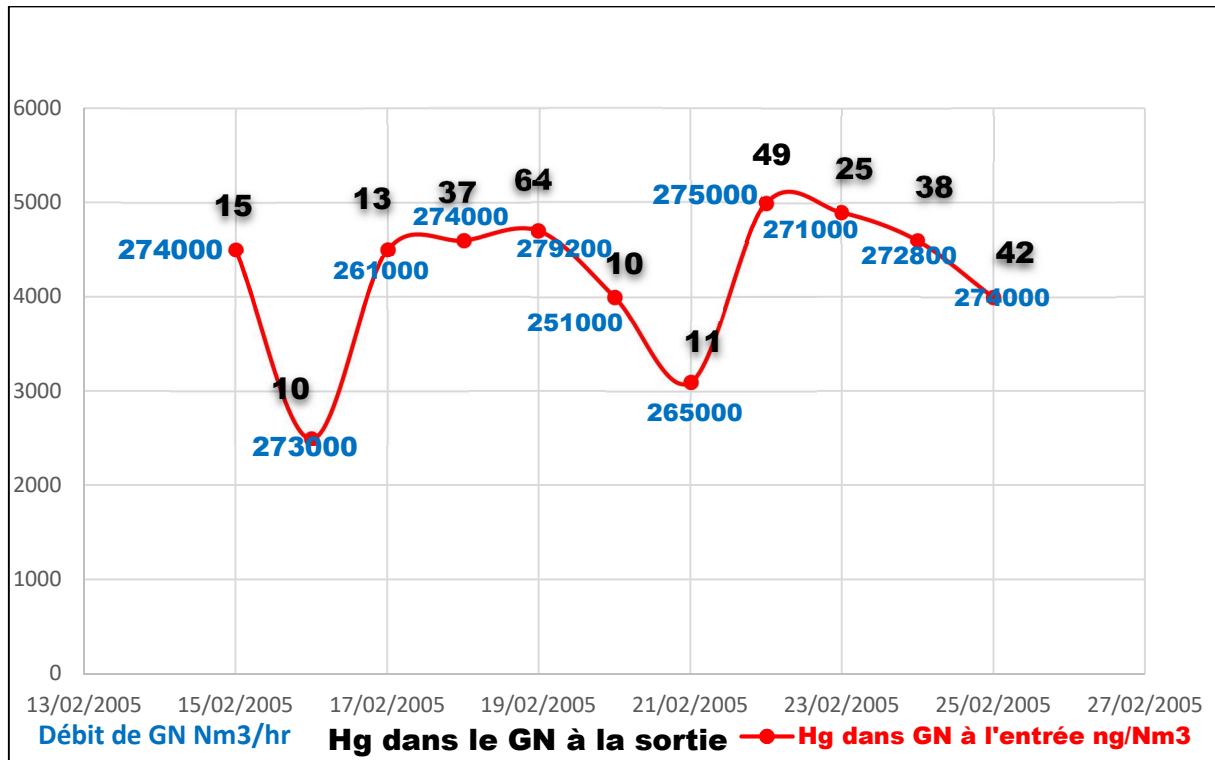


Figure III.5 Diagramme de la teneur en mercure en fonction du temps du train 300

Toutes les teneurs en mercure supérieures à 10 ng/Nm^3 à la sortie du démercureur sont dues aux débits de charges élevés. La faible concentration de mercure à l'entrée (2537 ng/Nm^3) va provoquer une teneur en mercure à la sortie du démercureur égale à 10 ng/Nm^3 pour un débit de $273000 \text{ Nm}^3/\text{h}$.

Chapitre III : Effets du mercure sur les équipements cryogéniques

➤ Train 400

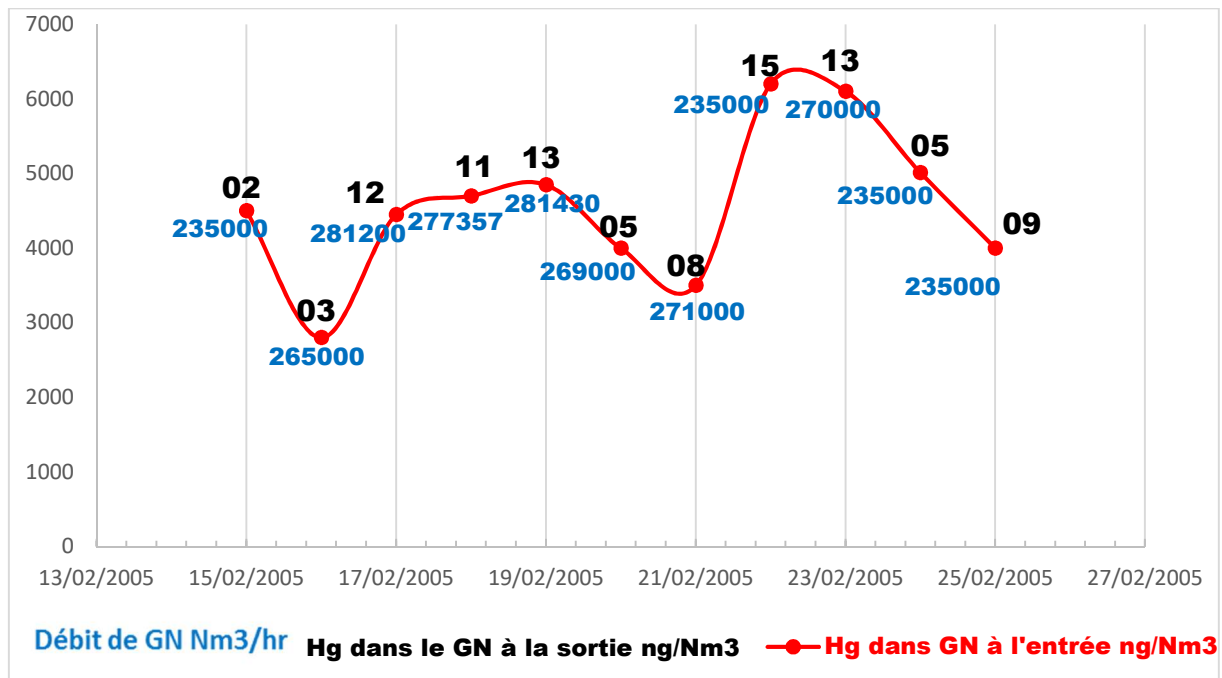


Figure III.6 Diagramme de la teneur en mercure en fonction du temps du train 400

Lorsque les débits de charge sont inférieurs au débit design ($253400 \text{ Nm}^3/\text{h}$), les teneurs en mercure dans le gaz à la sortie du démercuriseur sont inférieures à 10 ng/Nm^3 . Cependant, pour les mêmes teneurs en mercure dans le gaz entrant, si le débit dépasse les $270000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ le résultat à la sortie sera supérieur à 10 ng/Nm^3 .

D'après les résultats des diagrammes ci-dessous, nous déduisons que pour un débit relativement constant aux alentours de $254000 \text{ Nm}^3/\text{h}$, toutes les teneurs en mercure à la sortie du démercuriseur dépasseront les 10 ng/Nm^3 .

Chapitre III : Effets du mercure sur les équipements cryogéniques

III.8 Présence du mercure dans les échangeurs : [18]

Les figures (III .7, III.8 , III.9, III.10) nous montre les variations des teneurs en mercure à la sortie des démercuriseurs par rapport au mois durant des années (2015, 2017, 2019 et 2020) selon les demandes faites par le service laboratoire du département technique.

Tableau III.3 : La teneur en mercure à la sortie du démercuriseur (année 2015)

MOIS	T-100	T-200	T-300	T-400	T-500	T-600
Jan	4,8	6,2	Arrêt	Arrêt	Arrêt	2,4
Fev	4,8	Arrêt	Arrêt	Arrêt	Arrêt	Arrêt
Mars	Arrêt	Arrêt	1,2	5,6	Arrêt	1,7
Avril	0,3	7,5	2,4	Arrêt	Arrêt	4,9
Mai	Arrêt	7,2	6,7	5	Arrêt	4,8
Juin	Arrêt	1,2	3,1	3,6	Arrêt	1,2
Juillet	Arrêt	10,2		Arrêt	8	12,6
Août	Arrêt	3,7	2,2	7,7	Arrêt	Arrêt
Septembre	Arrêt	9,8	Arrêt	Arrêt	14,4	7,8
Octobre	Arrêt	3,1	5,9	Arrêt	3,8	4,5
Novembre	Arrêt	19	5,5	Arrêt	10,3	5,5
Décembre	Arrêt	0,3	1,5	Arrêt	1,8	5,2

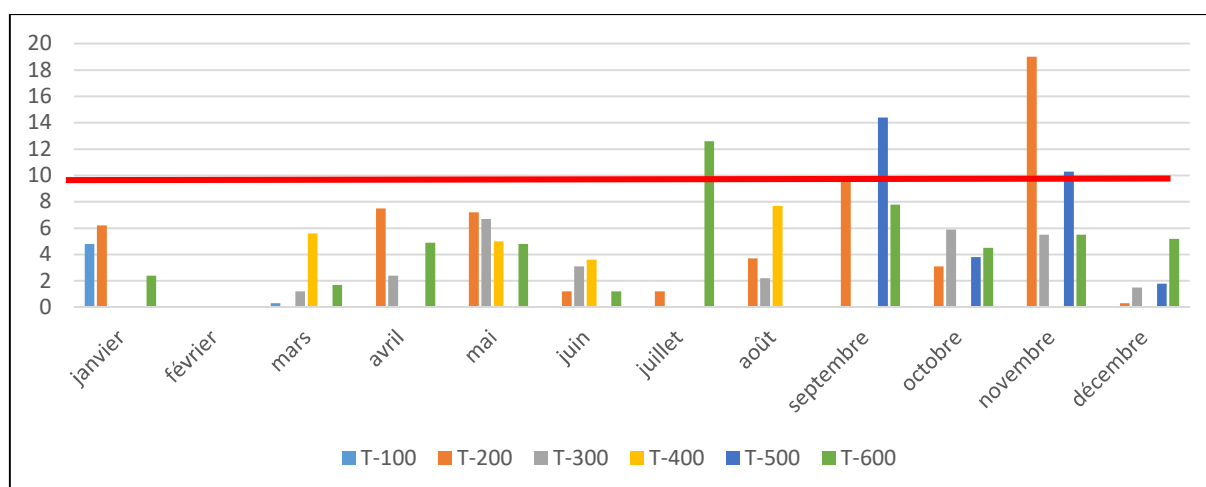


Figure III.7 Diagramme de la teneur en mercure à la sortie du démercuriseur (année 2015)

Chapitre III : Effets du mercure sur les équipements cryogéniques

Tableau III.4 : La teneur en mercure à la sortie du démercuriseur (année 2017)

Mois	T-100	T-200	T-300	T-400	T-500	T-600	Norme
Janvier	Arrêt	Arrêt	8,8	9,3	Arrêt	Arrêt	10
Février	Arrêt	Arrêt	0,5	0,6	Arrêt	Arrêt	10
Mars	Arrêt	Arrêt	0,5	0,6	Arrêt	Arrêt	10
Avril	Arrêt	Arrêt	1,5	0	Arrêt	Arrêt	10
Mai	Arrêt	Arrêt	0	0,5	Arrêt	Arrêt	10
Juin	Arrêt	Arrêt	0	0,4	0,1	Arrêt	10
Juillet	Arrêt	Arrêt	0,4	0,9	0,4	Arrêt	10
Août	Arrêt	Arrêt	0	0	0,6	0,5	10
Septembre	Arrêt	Arrêt	1,3	0	Arrêt	Arrêt	10
Octobre	Arrêt	Arrêt	1,3	0	Arrêt	Arrêt	10
Novembre	Arrêt	0,2	0	0,5	Arrêt	Arrêt	10
Décembre	Arrêt	1,2	0	1,6	Arrêt	Arrêt	10

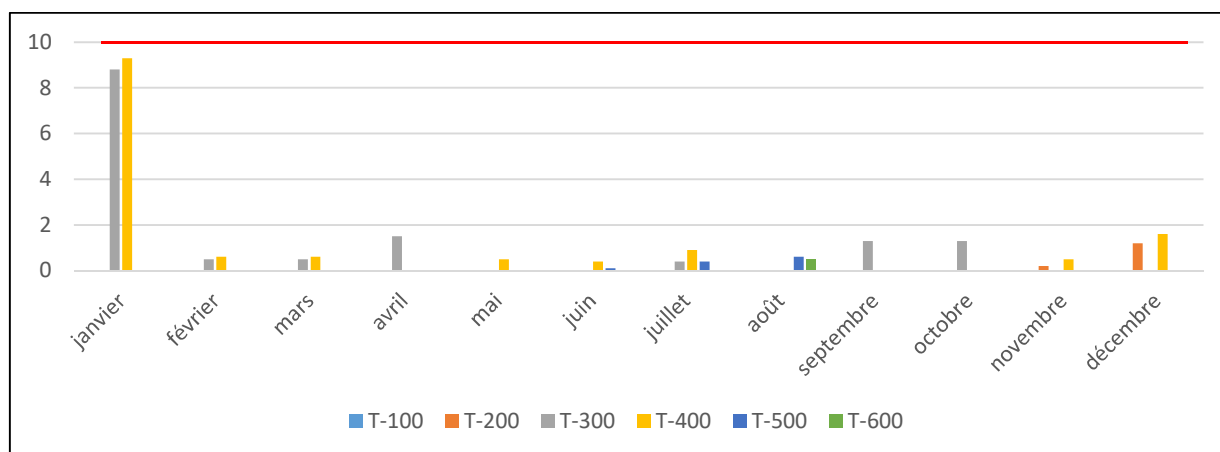


Figure III .8 Diagramme de la teneur en mercure à la sortie du démercuriseur (année 2017)

Chapitre III : Effets du mercure sur les équipements cryogéniques

Tableau III. 5 La teneur en mercure à la sortie du démercuriseur (année 2019)

Mois	T-100	T-200	T-300	T-400	T-500	T-600	norme
janvier	Arrêt	6,2	Arrêt	Arrêt	Arrêt	10,4	10
février	Arrêt	0	4	Arrêt	Arrêt	7	10
mars	Arrêt	8	4,5	Arrêt	Arrêt	14	10
avril	Arrêt	5,7	5,2	Arrêt	Arrêt	8,1	10
mai	Arrêt	6,2	7,8	Arrêt	Arrêt	5,4	10
juin	Arrêt	3,2	8,4	Arrêt	Arrêt	6,3	10
juillet	Arrêt	0	Arrêt	Arrêt	Arrêt	0	10
août	Arrêt	0	Arrêt	Arrêt	Arrêt	0	10
septembre	Arrêt	7,8	Arrêt	Arrêt	Arrêt	0	10
octobre	Arrêt	8,6	Arrêt	Arrêt	Arrêt	9,8	10
novembre	Arrêt	3	Arrêt	Arrêt	Arrêt	2,65	10
décembre	Arrêt	3,6	Arrêt	Arrêt	Arrêt	2,2	10

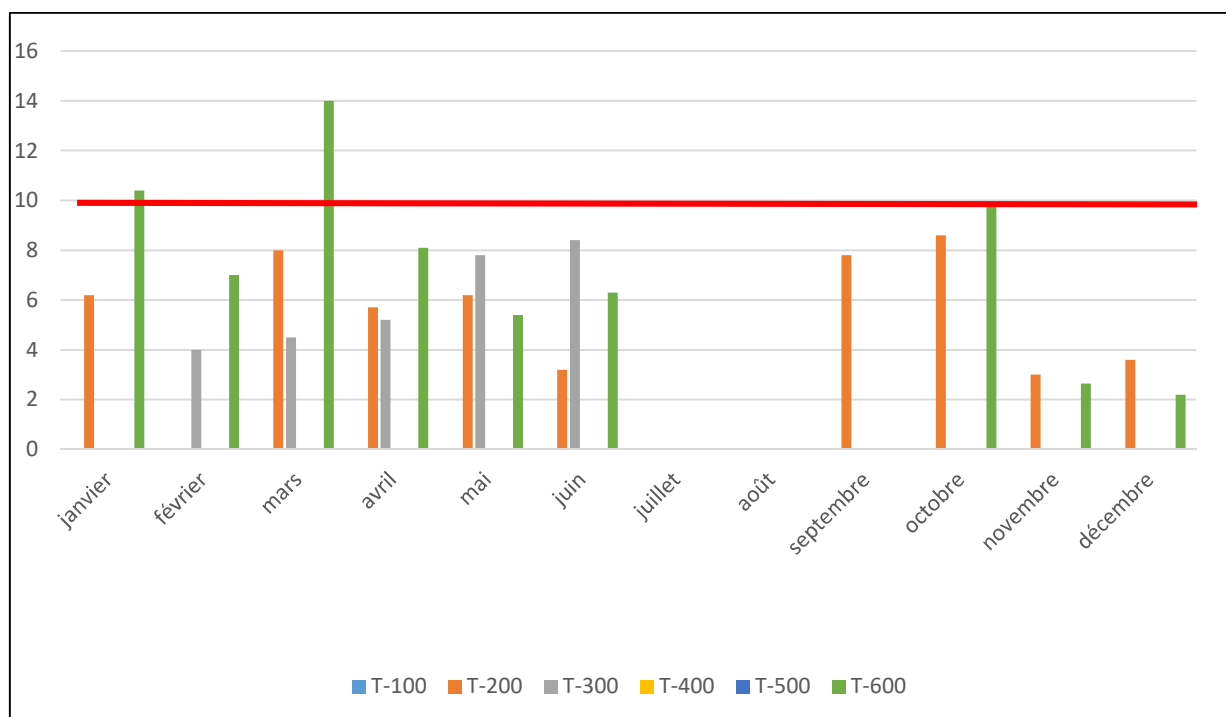


Figure III-9 Diagramme de la teneur en mercure à la sortie du démercuriseur (année 2019)

Chapitre III : Effets du mercure sur les équipements cryogéniques

Tableau III.6 : La teneur en mercure à la sortie du démercuriseur (année 2020)

Mois	T-100	T-200	T-300	T-400	T-500	T-600	Norme
Janvier	Arrêt	2,6	Arrêt	Arrêt	Arrêt	Arrêt	10
Février	Arrêt	2,72	Arrêt	Arrêt	1,18	Arrêt	10
Mars	Arrêt	0	Arrêt	Arrêt	0	Arrêt	10
Avril	Arrêt	5,1	Arrêt	Arrêt	5,1	Arrêt	10

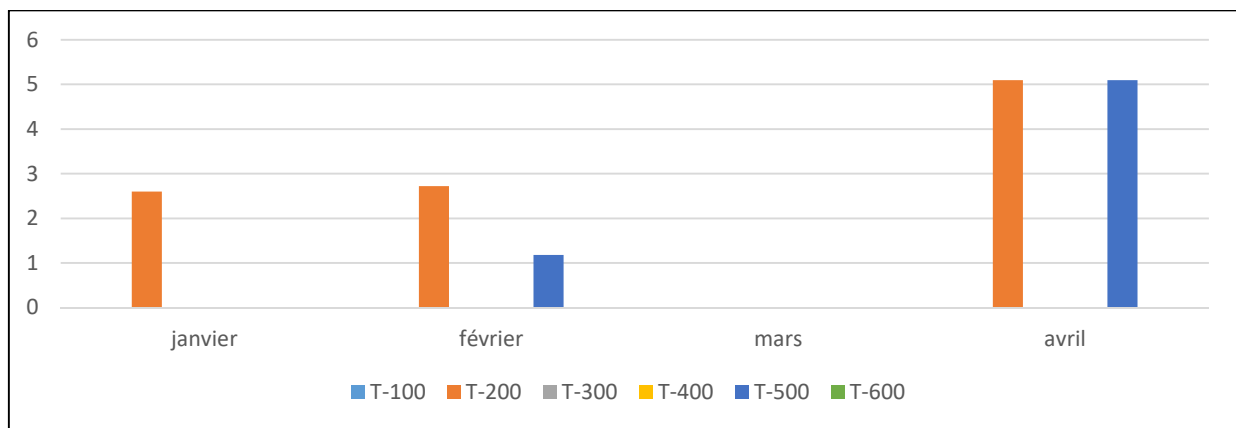


Figure III.10 Diagramme de la teneur en mercure à la sortie du démercuriseur (année 2020)

Les résultats d'analyses des teneurs en mercure à la sortie des démercuriseurs sont conformes et des corrections au niveau du procédé d'exploitation doivent être faites (réduction de la charge d'alimentation) néanmoins il reste toujours de faibles quantités de mercure circulant dans le circuit du GNL qui s'avèrent problématiques ; elles circulent dans les zones de perte de charge, dans les coudes et autres points bas où le mercure peut stagner et causer la corrosion. Suite à des inspections effectuées au niveau de l'échangeur principal par l'équipe APCI, cette dernière a constaté une corrosion poussée des tubes et des hand holes ainsi que la présence d'une poudre blanche dans le liquide stagnant au fond de l'échangeur principal[19].



Figure III. 11 Elimination des tube à l'intérieur de E-520



Figure III.12 corrosion au niveau de Hand Holes

Chapitre III : Effets du mercure sur les équipements cryogéniques

III.8 Causes probables :

- ✓ Augmentation de la température d'exploitation du démercuriseur.
- ✓ La quantité d'hydrocarbures lourds dans le gaz d'alimentation.
- ✓ La différence de pression (ΔP) entre l'entrée et la sortie du démercuriseur.
- ✓ La saturation du MERSORB (catalyseur).
- ✓ Le chemin préférentiel dans le lit du démercuriseur.
- ✓ La qualité du catalyseur.
- ✓ La quantité fixée par le constructeur lors du remplissage.
- ✓ La température du gaz à l'entrée et à la sortie du démercuriseur.
- ✓ La disposition à l'intérieur du démercuriseur.
- ✓ Les paramètres de dimensionnement du démercuriseur tel que la vitesse du gaz et son temps de rétention à l'intérieur de l'équipement.
- ✓ Le débit de charge d'alimentation (+ 110 %).

III.9 Etude de l'efficacité du démercuriseur :

• Conditions contractuelles de fonctionnement :

Pour une charge:

- Efficacité demandé : adsorption de 50 microgrammes de mercure /Nm³ de GN.
- Débit de traitement 270 000 Nm³/ h avec une ΔP (différence de pression) maximum à travers le lit de 0,6 bars
- Durée de vie minimum demandée par le complexe :10 ans

Sur la base de ces données la quantité de mercure devant être adsorbée sur la période de garantie est :

$$M = 50 \text{ microgrammes/Nm}^3 \times 270000 \text{ Nm}^3/\text{h} \times 24 \text{ h/j} \times 365 \text{ j/ans} \times 10 \text{ ans} = 1182,6 \text{ kg}$$

▪ Conditions réelles de fonctionnement :

Pour une charge :

- Débit de traitement 254300 Nm³/ h avec DP inférieure 0,4bars.
- Période de calcul : 10 ans (2005-2015)
- Moyenne annuelle de la concentration de mercure dans le GN d'alimentation :

Chapitre III : Effets du mercure sur les équipements cryogéniques

Tableau III.7 : la quantité de mercure adsorbé (2005-2015)

Année	Concentration moyenne (nano gr/ Nm ³)	Quantité de mercure adsorbé (kg)
2005	3946,3	8,76
2006	3703,1	8,22
2007	2252,5	5
2008	1351,5	3
2009	11262,4	2,5
2010	3829,2	8,5
2011	4595,0	10,2
2012	4518,5	10,03
2013	4550,0	10,1
2014	4144,5	9,2
2015	3378,7	7,5
		Total :96,11

La capacité d'adsorption théorique garantie est de l'ordre de **1182,6 kg** de mercure, alors que la quantité de mercure adsorbé réellement après 10 ans de service est l'ordre de **96,11 kg**. Cette quantité présente uniquement environ **8,12 %** de la capacité garantie du lit d'adsorption installé.

La saturation des charges de démercuriseur en mercure est progressive dans le temps, ce qui laisse une marge appréciable de temps pour programmer leur remplacement .

III.10 Recommandations

Quelques recommandations sont présentées pour diminuer la corrosion causée par la présence du mercure dans les équipements cryogéniques sont énumérées ci-après :

- Vérifier la température d'exploitation du démercuriseur
- S'assurer qu'il n'y a pas d'entraînement d'hydrocarbures lourds (C5+).
- Augmenter le temps d'adsorption dans le démercuriseur.
- S'assurer qu'il n'y a pas de chemin préférentiel dû à l'endommagement du déflecteur.
- Vérifier la différence de pression entre l'entrée et la sortie du démercuriseur qui peut également se traduire par la saturation du catalyseur, le renversement du lit ou le colmatage du lit par les poussières.
- Éviter tout ce qui pourrait réduire l'adsorbant en poussière :

Chapitre III : Effets du mercure sur les équipements cryogéniques

- Éviter les à-coups de pression.
- Éviter le liquide sur l'adsorbant.
- Faire un bon remplissage et respecter la disposition à l'intérieur du démercuriseur selon les conditions fixées par le fabricant.
- Éviter de décharger sous la pluie, l'adsorbant va se désagréger et donner des poussières très dangereuses :
 - Le mercure attaque le système nerveux et les reins.
 - Provoque la fausse couche chez les femmes enceintes.
- Respecter les précautions lors du déchargement :
 - Port d'un appareil respiratoire.
 - Port de gants.
 - Se laver soigneusement après l'opération.
 - Contrôler l'absence de contamination par une analyse d'urine le lendemain
- Respecter la durée de vie de l'adsorbant MERSORB qui est de dix (10) ans , et procéder à son remplacement par un adsorbant neuf.
- Penser à l'utilisation d'un adsorbant régénérable pour éviter l'accumulation de déchets spéciaux dangereux.

Conclusion générale

Le gaz naturel contient dans sa composition des éléments tels que : H₂O, CO₂, Hg...etc.

Pour le liquéfier, il est primordial de les éliminer car ils représentent des éléments indésirables dans le processus de liquéfaction.

Parmi ces éléments, nous retrouvons le mercure, ce dernier favorise la corrosion des équipements en aluminium à des températures cryogéniques

Les procédés de traitement du gaz naturel vis-à-vis du mercure permettent de réduire sa teneur afin d'abaisser au maximum le facteur risque de corrosion et les problèmes qui pourraient entraver le bon fonctionnement du procédé de liquéfaction du gaz naturel.

Nous retenons que pour un débit d'alimentation avoisinant le débit design soit 253400 Nm³/h, nous obtenons une teneur en aval des démercuriseurs inférieure ou égale à 10 ng/Nm³ et cela quelle que soit la teneur en mercure dans le gaz naturel en amont des démercuriseurs. La teneur en mercure en amont des démercuriseurs varie entre 2500 ng/Nm³ et 5200 ng/Nm³.

Par contre, lorsque le débit de la charge d'alimentation dépasse nettement le design soit 270000 Nm³/h, quelle que soit la teneur en mercure dans le gaz naturel ; même de l'ordre de 3000 ng/Nm³, sa teneur à la sortie des démercuriseurs sera nettement supérieure à 10 ng/Nm³.

A partir de là, nous pouvons définir un intervalle de débits de la charge optimale pour que la teneur en mercure soit inférieure ou égale à 10 ng/Nm³. Le débit de charge doit être compris entre 253400 Nm³/h (débit design) et 270000 Nm³/h et cela même pour des teneurs en mercure élevées dans le gaz naturel.

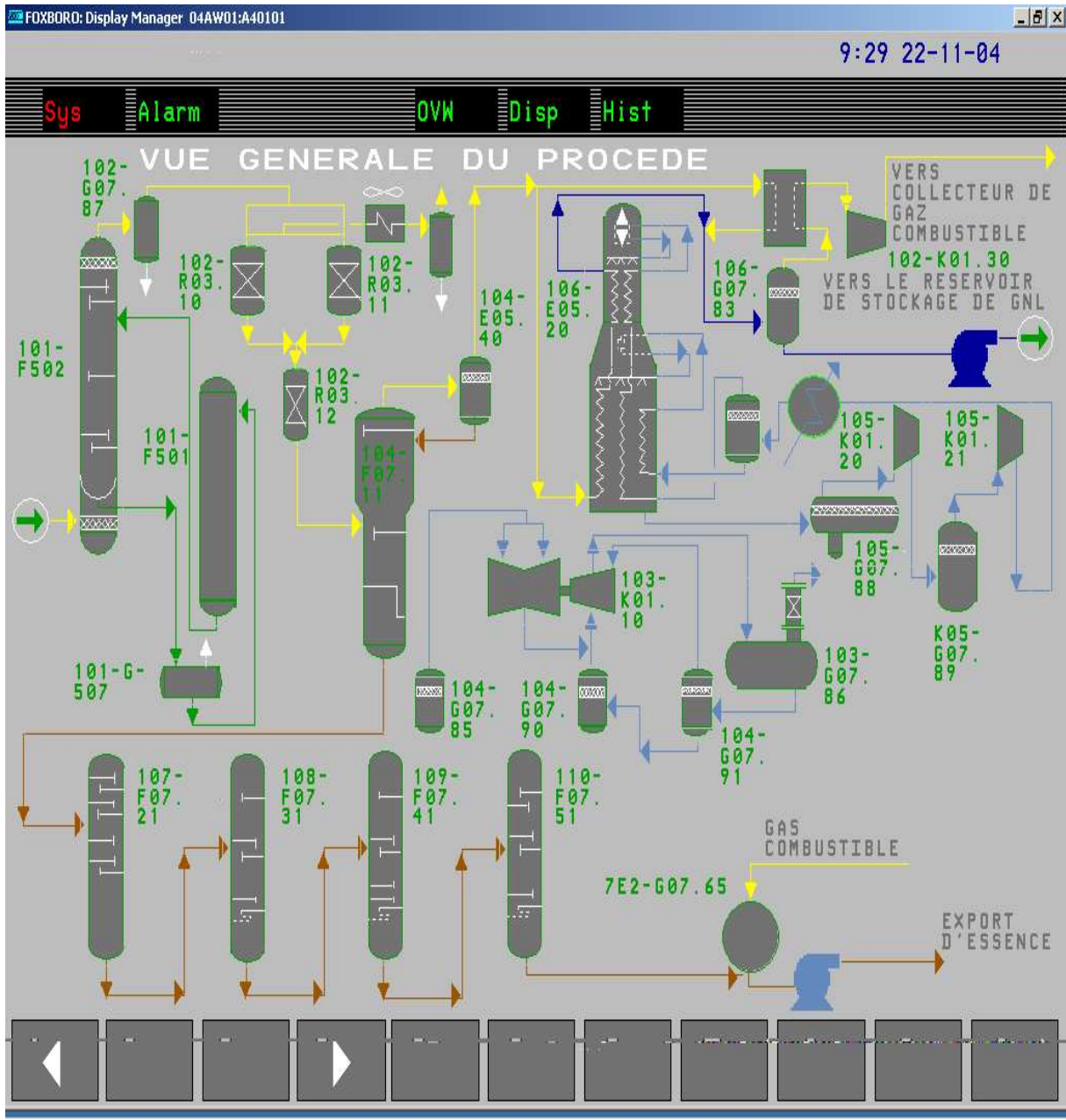
La capacité d'adsorption théorique garantie est de l'ordre de 1182,6 kg de mercure, alors que la quantité de mercure adsorbée réellement après 10 ans de service est l'ordre de 96,11 kg.

Cette quantité présente uniquement environ 8,12 % de la capacité garantie du lit d'adsorption installé.

Bibliographie

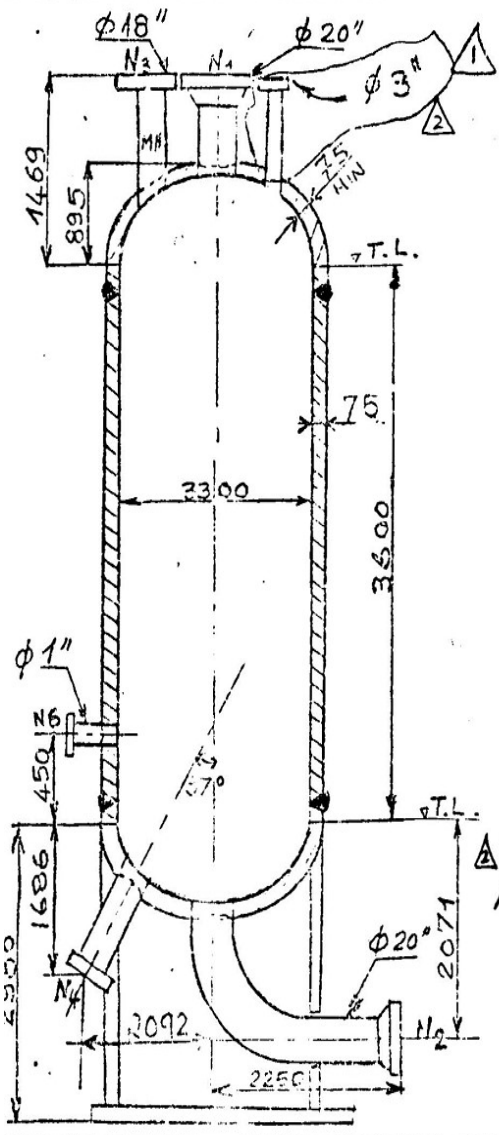
- [1] : Organigramme du complexe GL1/Z
- [2] : SPEC GL1/Z
- [3] : Manuel opératoire Volume I & II (process), USA (1994).
- [4] : www.wikipedia
- [5] : J.F.Thomassin S.Touzé et P.Branger, « le mercure et ses composés. Comportement de sols, les eaux et les boues des sédiments, BRGM/RPS 1850-fr, Orleans
- [6]: IFA “Mercury” GESTIS Substance Databases, German p.24.2010
- [7] : Gray J.E, Gent C A, Snee LW Polarforsch,68,1998,87-196
- [8]: D. Lang et Al « Mercury arising from oil and gas production in the United Kingdom UK CONTINENTAL SHALF » IKIMP (2012)
- [9]: MW. PULLMAN KELLOGG COMPANY “Manuel opératoire” Volume I & II (process), USA (1994).
- [10] : J. PADET, échangeurs thermiques méthodes globales de calcul avec problèmes résolus, Université de Reims Champagne (2012)
- [11] :H.C.SADOUK, Modélisation de l'encrassement en régime turbulent dans un échangeur de chaleur à plaques avec un revêtement fibreux sur les parois, THÈSE pour obtenir le grade de docteur de l'université (université) de paris – EST, (2009).
- [12] : T. PEDOT, Modélisation du couplage thermique entre la combustion et l'encrassement des tubes d'un four de raffinerie, thèse pour l'obtention du doctorat de l'université de TOULOUSE, (2012).
- [13] : Fiche technique du démercuriseur
- [14] : Fiche technique MERSORB
- [15]: Piping and Instrument Diagramm 85 x02-10.2
- [16] : Soft section traitement
- [17] : Procédure d'analyse de mercure au sein du complexe GL1/Z (R-02)
- [18] : Résultat d'analyse Laboratoire G11/Z
- [19] : Rapport d'inspection du service inspection du département technique GL1/Z.

Annexe A



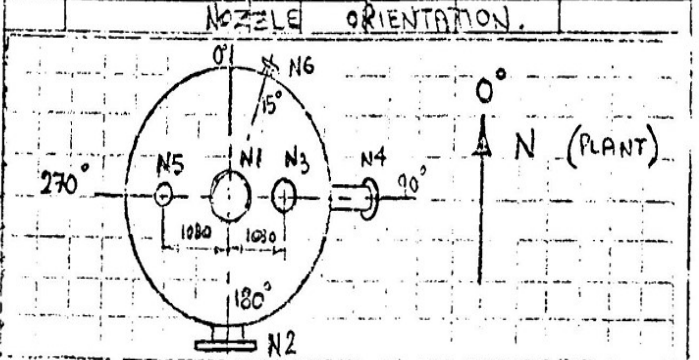
Annexe B

PLANT GL 1/3	LOCATION BETHIOUA (ALGERIA)	ITEM Nos.
SERVICE Democratisation (NATURAL GAS)		X02-R-0312
SIZE 3300 \pm Dia. X 3600 \pm (HORIZ. with SADDLES) (VERT) with 2936 \pm (SKIRT) (LEGS)		
CAPACITY 2500	SPECIFIC GRAVITY-CONTENTS	No. REQ'D 6
APPLICABLE STANDARD DRAWINGS	DESIGN DATA	
STD - D/4 - 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12	CODE ASME VIII Div. I. STAMP REQ'D (Yes) (No) B.D.M.	
STD - D/4 - 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22	DESIGN PRESS 720 psig, DESIGN TEMP. 100 °F	
STD - D/4 - 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32	OPER. PRES. 594.5 psig, OPER. TEMP. 68 °F	
VESSEL SPECIFICATION N-STG-SNA-3A-6	CORROSION ALLOWANCE 1.6 MIN (AWP (X)) psig	
REMARKS	WIND LOAD 80 mph SEISMIC ZONE AREA 1 (S1969)	
24 ANCHOR BOLTS TO BE PROVIDED	No. & TYPE OF TRAYS —	
42 mm DIA - SPEC A172-5300	TRAYS & SUPT. RINGS: FURN. BY — INSTAL. BY —	
FOR 6 VESSELS.	TESTS Hydrostatique X-RAY (Yes) (No) 100 %	



ITEM	THK.	MAT'L.	COMMENTS
SHELL	75	SA-516	
HEADS	75	SA-516	TYPE 2 : 1 ellinoidal
CLADDING, LINER	—	—	
SUPPORT	23	SA-516	SKIRT
GASKETS	—	KUNGLUT	
NUTS & BOLTS	—	SA-193 87 NUTS	SA194 GR2H NUTS
LADDER (CAGED)	—	SEE DEG.	
PLATFORMS #1	—	—	Sp. or Lon X Wid.
PAINT	—	—	SEE SPECIFICATION (1804-X-1)
INSULATION	—	—	NONE By Others

NOZZLE SCHEDULE						
MK.	SERVICE	No.	SIZE	RATING	FACING	PROJECTION
N-1	INLET	1	20"	300	RF	
N-2	OUTLET	1	20"	300	RF	
N-3	Man Hole	1	18"	300	RF	BLIND
N-4	Catalyote	1	12"	300	RF	BLIND
stop out						
N-5	SAMPLE CONN.	1	3"	300	RF	BLIND
N-6	TEST CONN.	1	1"	300	RF	BLIND



2	REVISED	CAN	14/9/85
1	REVISED	IST	2/11/85
0	PREPARED	—	15/1/81
No.	REVISED	APP'D	DATE

(X) BIDDER TO SPECIFY