

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR - ANNABA

BADJI MOKHTAR – ANNABA UNIVERSITY



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté : Sciences de l'ingénierat
Département : Génie des procédés
Domaine : Sciences et Technologie
Filière : Génie des procédés
Spécialité : Génie chimique

Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Thème :

ETUDE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DE L'ACIER AU
CARBONE15 D'UN EVAPORATEUR DE CHAUDIERE SOUS
L'INFLUENCE D'INHIBITEURS DE CORROSION

Présenté par : *BOUSBA Imene*
NOURI Rihab

Encadrant : *M^{elle}. HAMOUCHE Karima* Université Badji Mokhtar- Annaba

Jury de Soutenance :

M ^{elle} EULMI Amina.	Dr	Université Badji Mokhtar- Annaba	Président
M ^{elle} HAMOUCHE Karima.	MAA	Université Badji Mokhtar- Annaba	Encadrant
Mr TOUBAL Abdelaziz.	Pr	Université Badji Mokhtar- Annaba	Examineur

Année Universitaire : 2023/2024

Remerciements

Louange à Allah, le Très-Haut et le Très-Miséricordieux qui nous a permis d'achever avec succès notre parcours académique. Nous lui témoignons notre profonde gratitude pour ses bienfaits immenses et ses faveurs infinies.

Nous le remercions pour la santé et le bien-être qu'il nous a octroyés, nous permettant de poursuivre nos études et d'atteindre nos objectifs.

Nous le remercions pour toutes les bénédictions visibles et invisibles qu'il nous a prodiguées, nous aidant à surmonter toutes les difficultés et les défis.

*Nous remercions notre directeur de mémoire, **MAA HAMOUCHE Karima**, pour son encadrement, son soutien et ses conseils avisés tout au long de la préparation de notre mémoire.*

*Nous remercions le jury d'examen distingué, présidé par Docteur **EULMI Amina**, et le Professeur **TOUBAL Abdelziz**, d'avoir accepté d'examiner notre mémoire et de nous avoir fait part de leurs précieuses remarques et conseils constructifs qui ont contribué à enrichir et à améliorer notre recherche.*

Nous lui exprimons notre gratitude pour sa patience et sa compréhension face aux difficultés rencontrées durant la phase d'encadrement.

Nous remercions notre chère famille, et à sa tête nos parents bien-aimés, pour le soutien moral et matériel illimité qu'ils nous ont apporté tout au long de notre parcours académique.

Nous leur sommes reconnaissants pour leurs immenses sacrifices et leurs soins attentionnés, et nous ne pouvons les remercier suffisamment.

Dédicace

Avant tous je dis « ALHAMDOLU LI ALLAH » Qui m'a aidée et donnée l'effort, la volonté et le Courage de réaliser et permis de présenter modeste travail qui est le résultat de longues années d'études.

Je voudrais offrir cet humble acte à la petite famille et je voudrais vous remercier un par un.

**A ma mère, la prune de mes yeux Nadia Bouali tu n'es pas seulement ma mère, mais tu es mon amie et mon soutien dans cette vie. Je voudrais te remercier pour toutes les épreuves que tu as endurées pour notre confort et tout ce que tu as nous a donné. Je n'ai pas trouvé les mots pour t'exprimer à quel point je suis heureuse que tu sois ma mère. J'espère que dieu rend Toutes tes vos journées joie et bonheur.*

**À mon père Kamal, tu es mon héros, mon modèle et mon professeur dans cette vie, et tu es celui qui n'a pas rejeté ma demande, mais j'ai toujours cherché à fournir tout ce dont nous avons besoin. Merci, mon père. J'espère que dieu vous protégé et fasse de vous une couronne sur nos têtes.*

**A mes chers frères Abd al-Rahim et Mohamed, qui sont la raison de ma joie et de mon bonheur, j'espère que Dieu vous protégera et élèvera vos rangs dans ce monde et dans l'au-delà.*

** A ma chère amie Nouri Rihab, ma sœur que ma mère n'avait pas, tu es la raison de mon bonheur et de ma joie pendant mes années universitaires, j'espère à Dieu que toutes tes journées seront de la joie et que Dieu te bénira de sa bonté, et que notre amitié durera jusqu'à la mort.*

Bousba Imene

Dédicace

Avant tous je dis « ALHAMDOLU LI ALLAH » Qui m'a aidée et donnée l'effort, la volonté et le Courage de réaliser et permis de présenter modeste travail qui est le résultat de longues années d'études.

Je voudrais offrir cet humble acte à la petite famille et je voudrais vous remercier un par un.

**À ma mère, la prunelle de mes yeux Fadila tu n'es pas seulement ma mère, mais tu es mon amie et mon soutien dans cette vie. Je voudrais te remercier pour toutes les épreuves que tu as endurées pour notre confort et tout ce que tu as nous a donné. Je n'ai pas trouvé les mots pour t'exprimer à quel point je suis heureuse que tu sois ma mère. J'espère que dieu rend Toutes tes vos journées joie et bonheur.*

**À mon père Maiche, tu es mon héros, mon modèle et mon professeur dans cette vie, et tu es celui qui n'a pas rejeté ma demande, mais j'ai toujours cherché à fournir tout ce dont nous avions besoin. Merci, mon père. J'espère que dieu vous protégé et fasse de vous une couronne sur nos têtes.*

**À mon chers frère Taher, qui sont la raison de ma joie et de mon bonheur, j'espère que Dieu vous protégera et élèvera vos rangs dans ce monde et dans l'au-delà.*

**À ma chère sœur Khaoula, je t'aime, ma moitié, ma source de force, de réussite et d'ascension vers les plus hauts sommets. Tu es mon soutien inconditionnel.*

** À ma chère amie Bousba Imene, tu as été présente à mes côtés dans les bons comme les mauvais moments, une véritable sœur par le cœur. Je prie Dieu de te protéger de tout mal et de nous garder unies jusqu'à la fin de nos jours. Je t'aime, ma deuxième sœur.*

Nouri Rihab

الملخص

كان هدف عملنا هو إجراء دراسة لمراقبة جودة المياه الصناعية على مستوى محطة المرافق II في مجمع فرتيال أظهرت نتائج التحاليل التجريبية للمعايير الفيزيائية والكيميائية للمياه مثل: الصلابة (TH) ، القلوية (TA،TAC) ، ودرجة الحموضة (pH) ، ناقلية، أن جودة المياه لا تتوافق مع المعايير المرجعية. يؤثر ذلك سلباً على النظام، مما يسبب ترسبات الجير، وتآكل الأنابيب، وتكاثر البكتيريا.

كما سمحت لنا هذه الدراسة بدراسة مقاومة التآكل للصلب الكربوني 15 المستخدم في تصنيع أنابيب المبخرات في الغلايات في المياه المنزوعة الأيونات في غياب ووجود مثبطات التآكل وهي كبريتيت الصوديوم وفوسفات ثلاثي الصوديوم.

تم إجراء هذه الدراسة باستخدام طرق كهروكيميائية ثابتة: تطور الجهد الحر بمرور الوقت، ورسم منحنيات الاستقطاب بهدف تحديد آلية عمل كل مثبط وتحديد الكمية المثلى من المثبط التي يمكن أن توفر حماية جيدة ضد التآكل.

الكلمات المفتاحية: الفولاذ الكربوني 15، الماء المنزوع الأيونات، التآكل، الطرق الكهروكيميائية، مثبط التآكل، التحليل الفيزيائي الكيميائي، الغلاية.

Résumé

L'objectif de notre travail a été de faire une étude de contrôle de la qualité de l'eau industrielle au niveau de la centrale utilité II de complexe Fertial. Les résultats d'analyses expérimentales des paramètres physico-chimiques des eaux tels que: la dureté (TH), l'alcalinité (TA, TAC), le pH, conductivité ont montré que la qualité de l'eau ne respecte pas les normes de référence. Cela affecte négativement le circuit, provoquant des dépôts de tartre, la corrosion des tuyaux et la prolifération de bactéries.

Cette étude nous a permis aussi d'étudier la tenue à la corrosion de l'acier au carbone 15 utilisé pour la fabrication des tubes vaporisateurs des chaudières dans l'eau déminéralisée en absence et en présence d'inhibiteurs de corrosion à savoir le sulfite de soude et le phosphate trisodique.

Cette étude a été réalisée au moyen des méthodes électrochimiques stationnaires: l'évolution du potentiel libre en fonction du temps, et le tracé des courbes de polarisation dans le but de déterminer le mode d'action de chaque inhibiteur et déterminer la quantité optimale d'inhibiteur qui peut assurer une bonne protection contre la corrosion.

Mots clés: acier au carbone 15, eau déminéralisée, corrosion, méthodes électrochimiques, inhibiteur de corrosion, analyse physico-chimique, chaudière.

Abstract

The objective of our work was to conduct a quality control study of industrial water at the utility plant II of the Fertial complex. The results of experimental analyses of the physicochemical parameters of the water, such as hardness (TH), alkalinity (TA,TAC), conductivity and pH, showed that the water quality does not meet the reference standards. This negatively affects the circuit, causing scale deposits, pipe corrosion, and bacterial proliferation.

This study also allowed us to examine the corrosion resistance of carbon steel 15, used for manufacturing the evaporator tubes of boilers, in demineralized water both in the absence and presence of corrosion inhibitors, namely sodium sulfite and trisodium phosphate.

This study was conducted using stationary electrochemical methods: monitoring the free potential over time and plotting polarization curves to determine the mode of action of each inhibitor and identify the optimal amount of inhibitor that can ensure effective corrosion protection.

Key word: Carbon steel15, demineralized water, corrosion, electrochemical methods, corrosion inhibitor,physicochemical, analysis, water quality, boilers.

SOMMAIRE

Remerciements

Dédicace

Résumé

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste d'annexes

Liste des abréviations

Introduction générale 2

Chapitre I : Présentation de la centrale utilité II

I.1. Introduction..... 6

I.2. Présentation du Complexe ASMIDAL 6

I.2.1. Historique 6

I.2.2. Situation géographique 7

I.2.3. Complexe ASMIDAL 7

I.2.4. Objectifs de l'entreprise..... 8

I.3. Présentation de la société FERTIAL ANNABA 8

I.3.1. Structure hiérarchique de la complexe ASMIDAL-ANNABA 9

I.3.2. Activités principales 10

I.4. Présentation de la centrale utilité II..... 11

I.4.1. L'unité pompage 13

I.4.2. Section dessalement d'eau de mer 13

I.4.3. Section de déminéralisation..... 16

I.4.4. Section de chaudière..... 17

I.4.5. Section turbo-alternateur 18

Chapitre II : La chaudière à vapeur et problème de corrosion

II .1.Introduction	21
II.2. Définition des chaudières	21
II .3.Principaux éléments d'une chaudière	21
II.4. Rôle des chaudières	22
II.5.Classification des chaudières	23
II.6. Chaudières à combustibles	24
II.6.1. Les chaudières à tube de fumées	25
II.6.1.1.Présentation	25
III.6.1.2 . Fonctionnement	25
II.6.2. Les chaudières à tube d'eau	26
II.6.2.1 . Présentation	26
II.6.2.2.Fonctionnement	26
II.7. Comparaison entre les chaudières à tubes fumées et à tubes d'eau	27
II.8.Type des chaudières au niveau de la centrale et utilité II	27
II.8.1 .Chaudière à circulation naturelle	28
II.8.2.Principe de fonctionnement de Chaudière BAB COCK	28
II .8.3.Caractéristique de la chaudière BAB COCK	30
II.9. Les problèmes rencontrent dans la chaudière	31
II.9.1. Moussage et primage	31
II.9.2. L'entartrage	32
II.9.3. Corrosion des Chaudière	33
II.9.3.1. Corrosion dans les circuits de vapeur et d'eau condensée	36
II.9.3.2 Facteurs agissant sur la vitesse de corrosion	38
II.9.3.3 Lutte contre la corrosion par l'utilisation d'inhibiteurs	39

Chapitre III : Traitement des eaux de la chaudière

III.1. Introduction	44
III.2. Traitement des eaux de chaudière	44
III.2.1. Traitement de l'eau d'appoint	45
III.2.1.1. Prétraitements.....	45
III.2.1.2. Traitement par dessalement.....	45
III.2.1.3. Déminéralisation totale	46
III.2.2. Traitement des condensats	49
III.2.3. Conditionnement de l'eau alimentaire	50
III.2.3.1. Dégazage.....	50
III.2.3.2. Phosphate trisodique Na_3PO_4	52

Chapitre IV : partie expérimentale

IV.1. Introduction.....	54
IV.2. Paramètres physico-chimiques analysés.....	54
IV. 3. Techniques des analyses physico-chimiques des eaux	55
IV.4. Les normes de l'eau déminéralisée.....	56
IV.5. Variation des paramètres physico-chimique de l'eau déminéralisée.....	56
IV.6. Conclusion.....	59
IV.7. Introduction.....	60
IV.8. Caractérisation métallographique	60
IV.8.1. Présentation de l'échantillon	60
IV.8.2 Préparation micrographique de l'échantillon	61
IV.9. Montage expérimental utilisé pour les essais	65
IV.10. Propriété physico-chimique de l'eau déminéralisée.....	67
IV.11. Méthodes électrochimiques.....	67
IV.11.1. Méthodes stationnaires	67

IV.11.2. Suivi du potentiel libre en fonction du temps : $E = f(t)$	68
IV.11.3. Courbe de polarisation potentiostatique $i = f(E)$	70
IV.12. Méthode de détermination des vitesses de corrosion	70
VI.13. Pouvoir protecteur des films formés	73
IV.14. Formulations inhibitrices.....	74
IV.15. Conditions des essais électrochimiques	74
IV.16. Caractérisation électrochimique	75
IV.17. Effet du Phosphate tri-sodique (Na_3PO_4) sur le comportement de l'acier au carbone 15 dans l'eau déminéralisée	75
IV.17.1. Évolution du potentiel libre en fonction du temp	75
IV.17.2. Courbe de polarisation	77
IV.18. Influence de sulfite de sodium (Na_2SO_3) sur le comportement de l'acier au carbone 15 dans l'eau déminéralisée	79
IV.18.1. Evaluation du potentiel libre en fonction du temps	79
IV.18.2. Courbes de polarisation	80
 Conclusion générale	 83
LISTE DES REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	85
 Annexe	

Liste des tableaux

Tableau	Titre de tableau	Page
Tableau 01	Comparaison entre les chaudières à tubes fumées et à tubes d'eau	21
Tableau 02	Caractéristique de la chaudière BAB COCK	27
Tableau 03	Principaux éléments d'une chaudière	30
Tableau 04	Paramètres physico-chimiques étudiés et méthode de mesure	55
Tableau 05	Caractéristiques d'eau déminéralisé	56
Tableau 06	Composition chimique de l'acier au carbone 15 en % massique	60
Tableau 07	Les types des disques utilisées pour l'opération de polissage	64
Tableau 08	Propriété physico-chimique de l'eau déminéralisée	67
Tableau 09	Potentiel de corrosion (abandon) d'électrode de travail dans l'eau déminéralisée en fonction de différentes concentrations en phosphate Trisodique	76
Tableau 10	Résultats des essais électrochimiques de l'acier au carbone 15 dans l'eau déminéralisée à différents concentrations de Na_3PO_4	78
Tableau 11	Potentiel de corrosion (abandon) d'électrode de travail dans l'eau déminéralisée en fonction de différentes concentrations de Na_2SO_3	80
Tableau 12	Résultats des essais électrochimique de l'acier au carbone 15 dans l'eau déminéralisée à différentes concentration de Na_2SO_3	81
Tableau 13	Relevé des analyses de l'eau d'alimentation pendant 15 jours	96

Liste des figures

Figure	Titre de figure	Page
Figure 01	Situation géographique d'ASMIDAL-ANNABA	7
Figure 02	Organigramme du complexe FERTIAL-ANNABA	10
Figure 03	Différents produits fabriqués par l'entreprise	11
Figure 04	Structure de la centrale utilité II	12
Figure 05	Procédés de dessalement de l'eau de mer	15
Figure 06	Schéma d'une chaudière à tube de fumées	25
Figure 07	Schéma d'une chaudière à tube d'eau	26
Figure 08	Chaudière à vapeur	29
Figure 09	Chaudière BAB COCK	31
Figure 10	Corrosion par O ₂	34
Figure 11	Fragilisation caustique	35
Figure 12	Effet de la corrosion caustique	35
Figure 13	Corrosion en milieu aéré	37
Figure 14	Corrosion par CO ₂	38
Figure 15	Phénomène de fluage causé par corrosion par fatigue (Éclatement d'un tube)	39
Figure 16	Traitement des eaux de chaudière	44
Figure 17	Déminéralisation totale	49
Figure 18	Dégazage thermique dans une chaudière	51
Figure 19	Variation de pH dans l'eau déminéralisé	56

Figure 20	Variation de TA dans l'eau déminéralisé	57
Figure 21	Variation de TAC dans l'eau déminéralisé	58
Figure 22	Variation de la conductivité dans l'eau déminéralisé	58
Figure 23	Opération de polissage	65
Figure 24	Pontentiostat/galvanostat modèle	66
Figure 25	Cellule électrochimique réalisé à trois électrodes	66
Figure 26	Evaluation du potentiel en fonction de temps d'immersion	69
Figure 27	Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel	71
Figure 28	Technique de la mesure de la résistance de polarisation	72
Figure 29	Évolution du potentiel libre de l'acier au carbone 15 immergé dans l'eau déminéralisée à différentes concentrations de Na_3PO_4	76
Figure 30	Courbes de polarisation $\log i = f(E)$ de l'acier au carbone 15 dans l'eau déminéralisée à différentes concentrations de Na_3PO_4	77
Figure 31	Évolution du potentiel libre de l'acier au carbone 15 immergé dans l'eau déminéralisée à différentes concentrations Na_2SO_3	79
Figure 32	Courbes de polarisation $\log i = f(E)$ de l'acier au carbone 15 dans l'eau déminéralisée à différentes concentrations Na_2SO_3	80
Figure 33	Appareil de Ph	90
Figure 34	Dosage de TA	91
Figure 35	Dosage de TAC	92
Figure 36	Dosage de TH	93
Figure 37	Détermination de la conductivité	94

Liste d'annexes

Annexe 01 : Méthodes analytique.

Annexe 02 : Relevé analyses de l'eau déminéralisé pendant 15 jours.

Liste des abréviations

CII	Centrale utilité II
Spa	Société par action
SSP	Simple super phosphaté
NPK	Atelier des engrais
SIDEM	Société International de dessalement de l'eau de mer
Uan	Urée nitrate d'ammonium
pH	Potentiel hydrogène
TH	Titre hydrotimétrique
TA	Titre alcalimétrique
TAC	Titre alcalimétrique complet
Cl ⁻	Chlorure
R'(OH) ₂	Résine basique
H ₂ R	Résine acide
°F	Degré Français
T/j	Tonnes / Jour
β _a	Coefficient de Tafel anodique (mV)
β _c	Coefficient de Tafel cathodique (mV)
E%	L'efficacité
I _{corr}	Courant global de la réaction (μA)
R _p	Résistance de Polarisation (Ω)
E _{corr}	Potentiel de corrosion (mV)
ppm	Partie par million

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale :

L'industrie possède plusieurs installations pour la production de l'énergie, parmi ces installations, on peut citer les réchauffeurs, les économiseurs, les échangeurs de chaleur et les générateurs de la vapeur.

Une chaudière est un générateur de vapeur, et dans l'industrie, l'eau est considérée comme une essentielle source d'énergie. Dans notre cas d'étude, cette source d'énergie est utilisée dans une chaudière à tube d'eau pour la production d'une vapeur à basse pression.

Au niveau des chaudières, l'eau peut provoquer des problèmes, souvent, tels que: la corrosion, l'entartrage et le primage. Ces phénomènes peuvent entraîner une baisse de l'efficacité énergétique de la centrale, des pertes économiques importantes, des ruptures et des explosions qui mettent en péril la durée de vie de l'installation[1-2].

Les problèmes rencontrés dans ces échangeurs d'eau s'expliquent principalement par la composition chimique de l'eau, son acidité (pH), sa température, le type de matériau utilisé et les conditions d'utilisation du système.

Pour réduire ces problèmes, les eaux de chaudières sont couramment traitées de façon à éviter l'entartrage et la corrosion. En plus de traitement préalable de l'eau (Déminéralisation), il est souvent indispensable d'adjoindre un traitement chimique au moyen de produits de conditionnement anticorrosion.

L'inhibiteur de corrosion est l'une des méthodes les plus économiques de réduire le taux de corrosion, protéger les structures métalliques et de préserver les installations industrielles.

Un inhibiteur est un composé chimique que l'on ajoute, en faible quantité, au milieu pour diminuer la vitesse de corrosion des matériaux, Il peut être destiné à une protection permanente de la pièce, ou provisoire (notamment lorsque la pièce est particulièrement sensible à la corrosion). Sachant que les inhibiteurs font l'objet d'une grande attention dans le monde de l'industrie et vue leurs non toxicité et efficacité dans le domaine de la corrosion [3-4].

C'est dans ce contexte que s'inscrit ce mémoire, dont l'objectif de notre étude est de contrôler la qualité de l'eau déminéralisé ainsi que étudier de l'efficacité de l'inhibiteurs de corrosion utilisé au de l'unité.

Dans ce sens, la rédaction de ce mémoire est organisée en deux parties :

- La première partie est la partie théorique qui contient trois chapitres :

Dans le premier chapitre, une présentation générale du complexe FERTIAL-ANNABA et spécialement l'unité central d'utilité II.

Le second chapitre contient une généralité sur les générateurs à vapeur , dans ce chapitre on a présenté le rôle de chaudière les classification des chaudières, les types des chaudières à combustible et leurs fonctionnements, comparaison entre les chaudières,les type de chaudières au niveau de la centrale utilité II et les problèmes rencontrés dans la chaudière.

Le troisième chapitre parle sur les traitement d'eaux d'alimentation de la chaudière ; car l'eau doit subir un traitement au préalable car elle est l'un des importants facteurs de corrosion.

- La partie pratique en deuxième tranche est divisée en deux chapitres :

Le premier chapitre consiste en une étude expérimentale consacrée au contrôle de la qualité d' eaux d'alimentation de la chaudière.

La deuxième partie est une étude comparative entre les deux inhibiteurs sulfite de soude et phosphate trisodique.

➤ Enfin, une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus sans oublier les citations des références bibliographiques et les annexes, regroupant les méthodes des analyses que nous avons exploitées.

**CHAPITRE I : PRESENTATION DE
LA CENTRALE UTILITE II**

I.1. Introduction

Notre pays compte de nombreux complexes industriels, dont le complexe ASMIDAL à Annaba, qui est considéré comme l'un des piliers de l'économie nationale et un soutien au secteur agricole. Ce complexe vise à répondre aux besoins du marché national et à devenir un concurrent sur le marché international[5].

I.2. Présentation du Complexe ASMIDAL

I.2.1. Historique

A l'aube de l'indépendance la situation du secteur de l'industrie des produits chimiques montrait une faiblesse notable dans les capacités de production installées qui se limitait à de petites unités de formation vétuste utilisant des procédés archaïques. C'est pourquoi le complexe "ASMIDAL" a mis en œuvre une stratégie de développement globale connue à sa création, en 1972 sous le nom de complexe de phosphate "SONATRACH".

Cet ensemble industriel, qui est légal en importance de réalisation majeure du pays, a répondu dans les faits à la stratégie de développement ébauchée préalablement aux décisions, en 1962 pourtant, sur la nationalisation nationaliser des ressources minières du pays et de leur valorisation.

En 1977, a été une année charnière dans la vie de l'entreprise « ASMIDAL » a vu sa restriction avec le délestage des activités secondaires et recentrage sur son métier de base, à savoir la fabrication de l'ammoniac et des engrais.

La réalisation du complexe des engrais phosphatés et azotés de ANNABA rentre dans le cadre de la politique du développement de l'industrie chimique et principalement la promotion

de l'agriculture algérienne qui représente un outil indispensable dans l'indépendance du pays[5].

I.2.2. Situation géographique

L'usine est située à l'est de la ville de Annaba elle est limitée par l'Oued Seybouse et la cité Sidi Salem à l'Est, la cité Seybouse à l'Ouest, la mer méditerranéenne au Nord, la route nationale n°44 et la plaine de Annaba au sud. (Figure n°1)

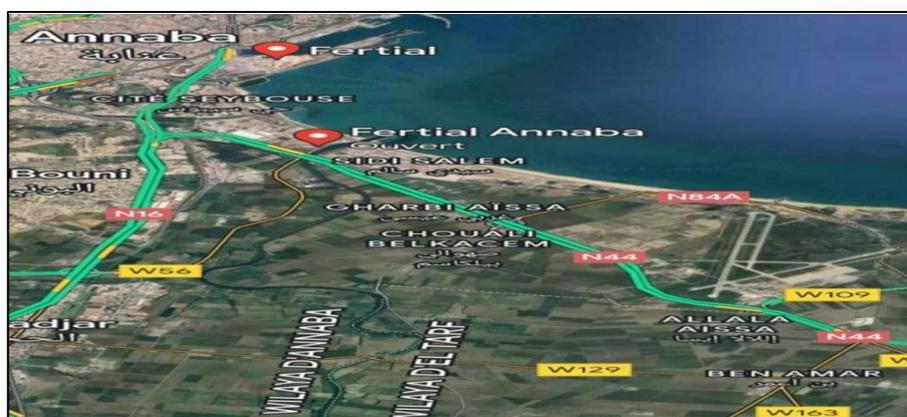


Figure n°1 : Situation géographique d'ASMIDAL-ANNABA

I.2.3. Complexe ASMIDAL

Issu de la restructuration de SONATRACH en septembre 1984, le complexe ASMIDAL a été érigé en société par action (SPA) en 1996. Son capital social est aujourd'hui de 2.300.000.000 Dinars Algériens.

Le groupe ASMIDAL possède la compétence, les connaissances et l'expérience permettant de le situer comme un partenaire incontournable. Il arrive largement à satisfaire les besoins de l'agriculture algérienne et à occuper une place importante en matière d'exportation hors hydrocarbures grâce à sa large gamme d'engrais de qualité. Le groupe est spécialisé dans

la production, la commercialisation et le développement des engrais, de l'ammoniac et ses dérivés. La production annuelle du complexe est de:

- 1 million de tonnes d'ammoniac;
- 825 000 tonnes de nitrates d'ammonium;
- 240 000 tonnes d'urée nitrate d'ammonium (UNA);
- 800 000 tonnes d'engrais phosphates (toutes formules confondues);
- 40 000 tonnes de tripoly-phosphate de soude (STPP)[5].

I.2.4. Objectifs de l'entreprise

Dans le cadre nationale du développement économique et sociale du pays l'entreprise est chargée de:

- Promouvoir et développer l'industrie des engrais et produits phytosanitaires.
- Exploiter gérer et rentabiliser les moyens humains et matériels et financiers dont elle dispose en vue de satisfaire les besoins du marché national et l'exportation.
- Favorisé épanouissement de l'esprit de l'imagination et l'initiative et faire appel au moyen locaux.
- Développer la coopération sud dans le cadre de la politique nationale en la matière [5].

I.3. Présentation de la société FERTIAL ANNABA

Fertial, créée le 01 mars 2001, est passée à une société par action (spa) en 2005 (66%groupe espagnol Vilar Mir, 34% ASMIDAL-FERTIAL, Algérie).

Il existe deux pôles industriels:

a. La plate forme ANNABA : Complexe fabriquant des engrais phosphatés, azotés, de l'ammoniac (NH_3 1000 T/J) et du Nitrate d'ammonium (NH_4NO_3 : 1000 T/J).

b. La plate forme ARZEW: Complexe fabriquant des engrais azotés, de l'ammoniac (NH_3 :1000 T/J) et du Nitrate d'ammonium (NH_4NO_3 : 1500 T/J).

ZONE SUD: «Engrais phosphatés»: Elle est composé de trois ateliers principaux:

- Un atelier d'engrais : NPK et UAN liquide ;
- Un atelier super simple phosphate : SSP ;
- Une centrale utilité (centrale 1).

Zone Nord : « Engrais azotés » : Cette zone comprend cinq ensembles :

- Un atelier acide nitrique ;
- Un atelier nitrate d'ammonium ;
- Un atelier d'ammoniac ;
- Une installation de manutention et de stockage ;
- Une centrale utilité (centrale 2) [5].

I.3.1. Structure hiérarchique de la complexe ASMIDAL-ANNABA [5]

La plate forme d'Annaba est dirigée par un directeur général et emploie environ 831travailleurs. Dans le complexe, on distingue deux zones, la zone sud qui comprend les anciens ateliers dont le démarrage remonte à 1972 «engrais phosphatés » et la zone Nord «engrais azotés» qui comprend les ateliers dits nouveaux et le démarrage remonte à 1982.

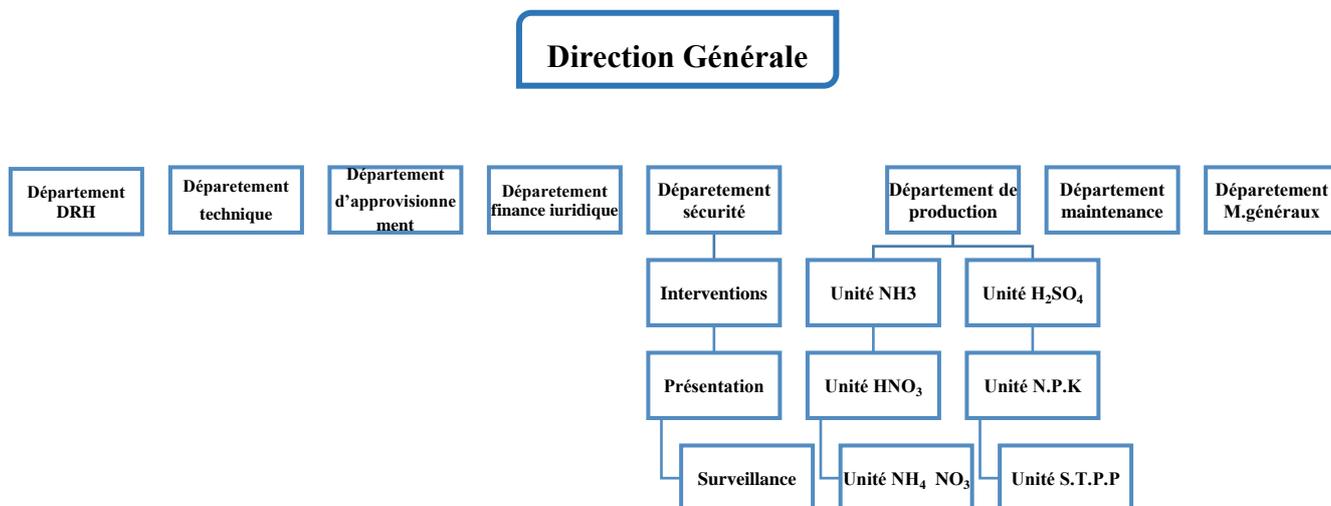


Figure n°2 : Organigramme de la complexe FERTIAL-ANNABA

I.3.2. Activités principales

Fertial-ANNABA présente plusieurs activités, dont les plus importantes sont :

- **Production d'ammoniac (NH₃)** : 1000 T/J ;
- **Production d'ammonium** : 2 lignes de 500T/J ;
- **Production d'acide nitrique** : 2 lignes de 400 T/J ;
- **Production d'engrais phosphatés** : 1000 T/J ;
- **Production SSP (super simple phosphate)** : 1200 T/J ;
- **Production UAN (urée acide nitrique)** : 600 T/J.

Une partie du nitrate d'ammonium et de l'ammoniac, est autoconsommation par Fertial pour la production d'autres produits.

Fertial exporte certains produits vers l'étranger:

- **NH₃** : Espagne, France, Italie, Grèce, Belgique, Cuba, Grande Bretagne, Turquie et Maroc.
- **UAN** : France, Espagne et USA.
- **Nitrate** : Tunisie et Maroc.
- **SSP** : Maroc, Grèce, France, Italie et Brésil.

Les différents produits fabriqués et les capacités produites annuellement sont regroupés (Figure n°3) [5].

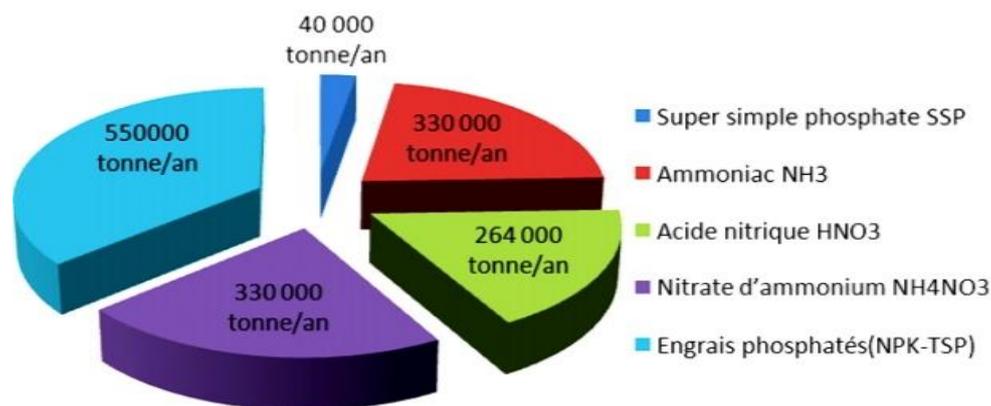


Figure n°3 : Différents produits fabriqués par l'entreprise

I.4.Présentation de la centrale utilité II

La centrale est une unité motrice est primordial pour le complexe de production. Elle a pour but de satisfaire le besoin du complexe en matière utilités tel que :

- Eau de mer ;
- Eau industrielle (eau dessalée) ;

- Eau déminéralisée ;
- Vapeur (40 bars et 5 bars et 0.7 bar) ;
- Énergie électrique ;
- Air (service et instruments).

Toutes ces utilités forment les sections de la centrale dont la structuration est illustrée sur la Figure n°4 [5].

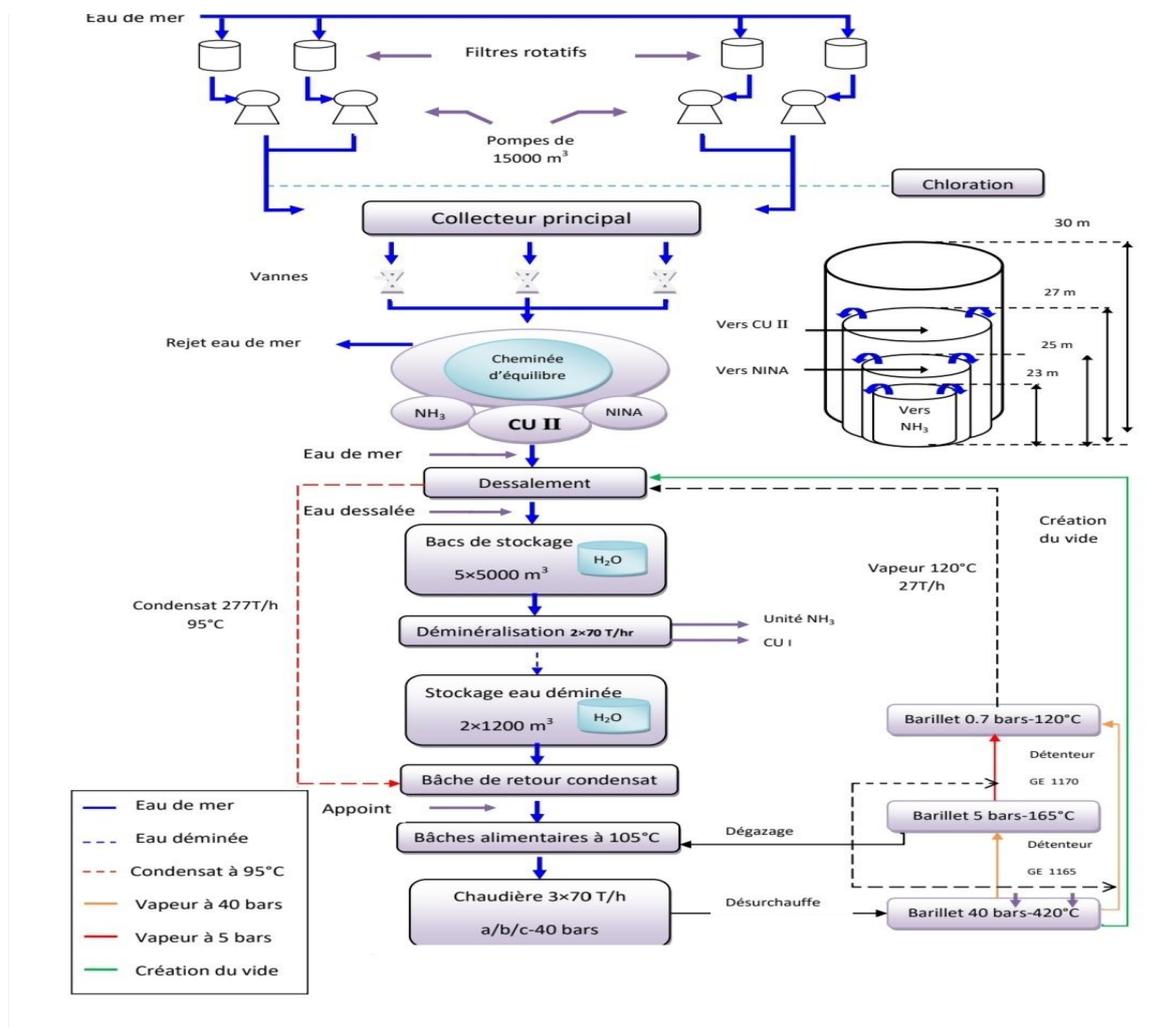


Figure n°4 : Structure de la centrale utilité II

I.4.1. L'unité pompage

Elle a pour but d'assurer le besoin d'entreprise d'eau de mer nécessaire, cette unité est composée de 2 sections, pompage 1 et pompage 2. Chaque pompage est composé de :

- **Deux filtres rotatifs** : pour éliminer les matières en suspension telle que l'algue.
- **chloration** : pour éliminer les matières micro organiques et les bactéries, par deux types d'injection du chlore, injection continue et injection choc.
- **Quatre pompes de remplissages** : pour remplir les conduits et chasser l'air.
- **Quatre Pompes principales** : pour transporter l'eau de mer vers la cheminée d'équilibre [6].

I.4.2. Section dessalement d'eau de mer

L'eau de mer est arrivée de la cheminée d'équilibre par gravité à les blocs de dessalement pour éliminer les sels minéraux jusqu'à la conductivité $20 \mu\text{s} / \text{c}$. Cette section est composée de :

- Trois blocs de dessalement multi-flash A, B et C ;
- Un bloc de dessalement thermo-compression D ;
- Cinq bacs de stockages A, B, C, D et E [6].

➤ **Bloc de dessalement multi-flash** : a une capacité de production $170 \text{ m}^3 / \text{h}$ pour chaque bloc c- à -d $510 \text{ m}^3/\text{h}$ pour les 3 blocs . Chaque bloc est composé de :

20 cellules identiques : chaque cellule est composée d'une cuve et un séparateur un pot de recueillement et un condenseur.

Un réchauffeur : pour chauffer l'eau de mer.

5 éjecteurs : un éjecteur de démarrage (GJ2109) et 4 éjecteurs de maintien (GJ2110). Ils ont pour but de créer le vide dans le bloc pour faciliter l'évaporation d'eau de mer dans des conditions anormales de température et de pression.

2 condenseurs d'éjecteur (GE2111) et (GE2112) : pour condenser les incondensables soutirés du bloc.

2 filtres d'eau de mer : pour arrêter les matières en suspension trouvées dans l'eau de mer avant l'entrée dans le bloc.

5 pompes : une pompe de saumures (GP2107) et une pompe de recyclage (GP2103) et une pompe de distillats (GP2105) et une pompe d'injection d'anti tartre et anti mousse (GP2114) et une pompe de condensats (GP2108) .

Un bac d'anti tartre et anti mousse.

Un bac d'acide sulfurique (BS12).

➤ **Bloc de dessalement thermo - compression** : a une capacité production de 220 m³ /h.

Il est composé de :

4 cellules identiques: chaque cellule est composée d'un séparateur et un couloir distillat et des un faisceau tubulaire vertical couloir saumure.

Un condenseur distillateur : a pour but de condenser la vapeur sortante de la 4ème cellule.

Un éjecteur compresseur : pour aspirer la vapeur non condensée de la 4ème cellule et aussi pour faire distribuer la vapeur entrante à la 1ère cellule avec une méthode bien déterminée.

3 éjecteurs : un éjecteur de démarrage (GJ2109) et 2 éjecteurs de maintien (GJ2110.3d) et (GJ2110.1d) , ils ont pour but de créer le vide dans le bloc pour faciliter l'évaporation d'eau de mer dans des conditions anormales de température et de pression .

2 condenseurs d'éjecteur (GE2111.d) et (GE2112.d) : pour condenser les incondensables soutirés du bloc.

2 filtres d'eau de mer : pour arrêter les matières en suspension trouve dans l'eau de mer avant l'entré dans le bloc.

4 pompes : une pompe de saumures (GP2107) et une pompe de distillats (GP2105) et une pompe d'injection d'anti tartre et anti mousse (GP2114) et une pompe de condensats (GP2108).

Un bac d'anti tartre et anti mousse.

Un bac d'acide sulfurique (BS12).

Une chaudière : pour la production de vapeur 25 bar et 210°C nécessaire pour le bloc

- **Bacs de stockage** : on a 5 bacs de stockages d'eau dessalé avec une capacité de 5000 m² pour chaque bac c-à -d . 25000 m² total .

L'eau dessalée produite est distribué sur les différentes sections[6].

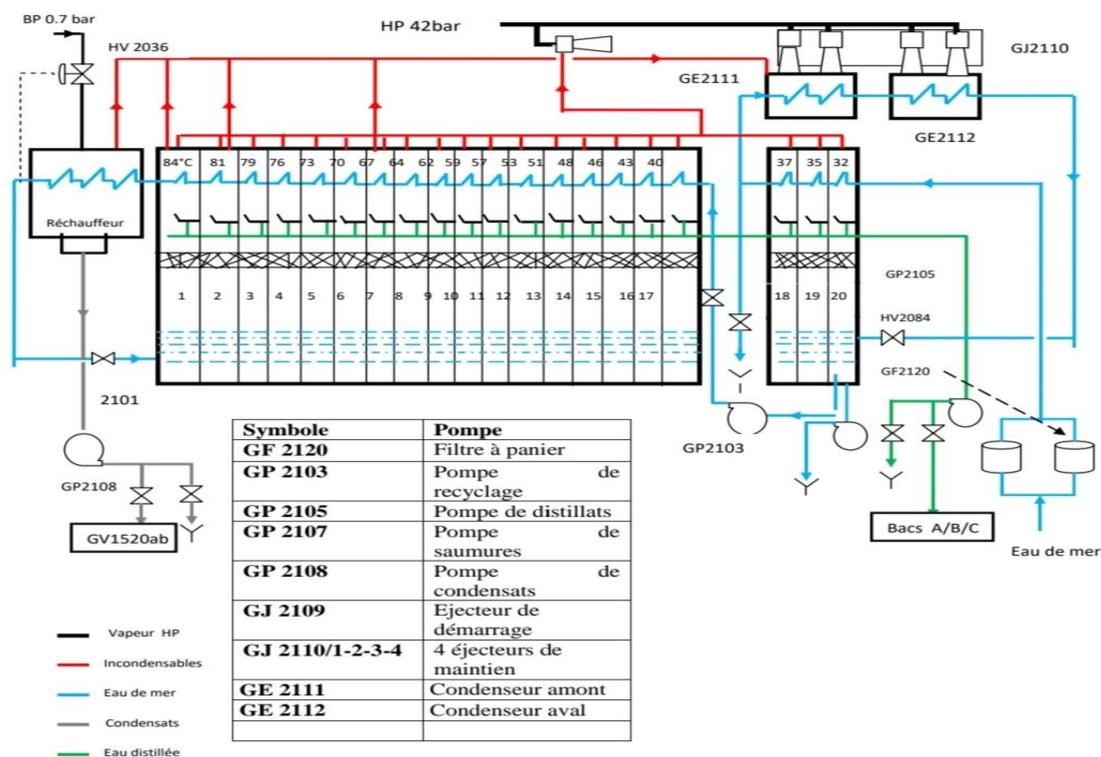


Figure n°5 : Procédés de dessalement de l'eau de mer.

I.4.3. Section de déminéralisation

Son rôle est de production d'eau déminéralisée nécessaire pour les autres structures et aussi pour la section chaudière. Cette section est composée de :

- Deux chaînes de production d'eau déminérée;
- Un bac H_2SO_4 avec 2 pompes volumétrique ;
- Un bac NaOH avec 2 pompes volumétrique ;
- Un bac de morpholine avec 2 pompes volumétrique ;
- Deux bacs de stockage d'eau déminérée ;
- Deux bâches retour de condensats ;
- Un condenseur atmosphérique ;
- Un circuit de refroidissement (aère) ;
- Salle des pompes [6].

➤ **Chaîne de production d'eau déminérée** : a une capacité de production de $70 \text{ m}^3/\text{h}$ et elle est composée de :

Un filtre à charbon actif : pour faire transformer le chlorure libre en HCL très dilué.

Un échangeur d'ion a lit mixte : on a un mélange des résines cationiques et anioniques a comme but d'éliminer les ions positif et négatif de l'eau dessalée pour le rendre eau déminérée avec une conductivité inférieure à $1 \mu\text{s}$.

- **Un bac H_2SO_4 avec 2 pompes** : pour la régénération des résines cationique.
- **Un bac NaOH avec 2 pompes** : pour la régénération des résines anionique.
- **Un bac morpholine avec 2 pompes** : pour l'augmentation de pH d' eau déminérée.

- **Bac de stockage d'eau déminée** : on a 2 bacs de stockages d'eau déminée avec une capacité de stockage de 1250 m³ pour chaque bac.
- **Bâches retour de condensats** : si une bâche qui est remplie avec les retours des condensats et de l'eau déminée et tout cette eau est pour alimentions de la chaudière et on a 2 bâches.
- **Condenseur atmosphérique** : a comme but de condensé l'excès de vapeur de 0.7 bar.
- **Un circuit de refroidissement (aéro)**:a comme but de refroidir l'eau nécessaire pour le refroidissement des équipements.
- **Salle des pompes**

GP3103et GP3109 : pompe d'eau dessalée.

GP1522: pompe condensat vers bâches alimentaire des chaudières.

GP3105: pompe d'eau déminée vers NH₃ et NINA et bâche retour condensat.

GP1369 : pompe d'eau de refroidissement[6].

I.4.4. Section de chaudière

Elle a pour but de production de la vapeur 40 bars et 5 bars et 0.7 bar nécessaire pour les autres structures et aussi pour toutes les sections de la CU II, Cette section est composé de :

- Trois chaudières ;
- Trois bâches alimentaires ;
- Quatre pompes alimentaires ;
- Un bac de morpholine et 2 pompes ;
- Un bac de sulfite de sodium et 2 pompes ;

- Un bac de phosphate trisodique et 2 pompes ;
- Un barillet de démarrage ;
- Un barillet de service 40 bars ;
- Un barillet de 5 bars ;
- Un barillet de 0.7 bar [6].

I.4.5. Section turbo-alternateur

Le rôle de cette section est de production électricité nécessaire pour alimenter toute l'entreprise. Cette section est composé de:

- Une turbine à réaction ou a contre pression (10MVA) ;
- Une turbine à action ou à condensation (18 MVA) ;
- Section des compresseurs.

➤ **Turbine à réaction ou a contre pression (10MVA) :** a comme but la production de l'électricité avec une tension de 10 MVA. Elle est composé de :

La turbine: la vapeur à 40 bars faire tourner les ailettes avec une vitesse de 9200 tr/min.

Le réducteur de vitesse : faire diminuer la vitesse à 1500 tr/min.

L'alternateur : faire transformer énergie cinétique en énergie électrique 10 MVA.

➤ **Turbine à action ou à condensation (18 MVA):** a comme but la production de l'électricité avec une tension de 18 MVA. Elle est composé de :

Le Corps HP de la turbine : la vapeur à 40 bars faire tourner les ailettes et cette vapeur sort avec une pression de 12 bars pour entrer au Corps BP.

Le Corps BP de la turbine : la vapeur à 12 bars faire tourner les ailettes avec une vitesse de 7200 tr/min et la vapeur refoulée de la turbine vas se condensé dans le condenseur.

Le réducteur de vitesse : faire diminuer la vitesse à 1500 tr/min.

L'alternateur : faire transformer l'énergie cinétique en énergie électrique 1 8MVA.

Le condenseur: faire condenser la vapeur sort du corps BP[6].

➤ **Section des compresseurs :** elle a pour but de production d'air de service et l'air instrument nécessaire pour toutes les sections de la CU II. Cette section est composé de :

Des filtres : pour filtrer l'air.

Des compresseurs d'air à double étage : pour compresser l'air et augmenté sa pression à 7 bars.

Un ballon d'air de service: pour stockée l' air humide nécessaire pour le service.

Deux sécheurs d'air d'instrument: pour sécher l'air avec des lamine qui absorbe l'humidité et rende l'air sec.

Un ballon d'air de contrôle : pour stockée l'air sec nécessaire pour les instruments de régulation[6].

**CHAPITRE II : CHAUDIERE A
VAPEUR ET PROBLEME DE
CORROSION**

II .1.Introduction

L'industrie utilise couramment la vapeur comme énergie nécessaire à la réalisation de nombreux et différents procédés, la vapeur est un fluide caloporteur disponible en grandes quantités facilement transportable et non toxique. La production de vapeur, demande l'utilisation d'un combustible et d'une chaudière [7].

II.2. Définition des chaudières

Une chaudière est un appareil qui permet de transférer en continu de l'énergie thermique à un fluide caloporteur, (l'eau en général)[8].

C'est un équipement servant à la transformation de l'eau liquide en vapeur selon la température et les pressions définies par la destination de cette vapeur sous l'effet d'apport de chaleur, généralement réalisé par la combustion d'un combustible dans le foyer de la chaudière. Il peut être aussi extérieure (gaz chauds de différents processus)[9].

II .3.Principaux éléments d'une chaudière [10]

Tableau n° 1 : Principaux éléments d'une chaudière

Éléments de chaudière	Description
Ballon supérieur	Elle est alimentée en eau par des pompes alimentaires, via l'économiseur. Ce ballon alimente le ballon inférieur à travers les tubes de descentes et il doit assurer la plus grande pureté possible à la vapeur qui pénètre dans le surchauffeur.
Chambre De combustion	Le foyer est la partie principale du générateur de vapeur qui renferme la flamme de combustion là où se développe les principaux échanges de chaleur par rayonnement.

Ballon inférieur	Elle représente le point de départ de l'eau de circulation à travers les faisceaux tubulaire et les tubes écrans.
Brûleur à gaz	Le brûleur a pour but d'engendrer et d'entretenir la combustion du combustible où il assure le mélange intime et homogène avec l'air comburant.
Economiseur	Permettant de refroidir les fumées en préchauffant l'eau de l'alimentation.
Surchauffeur	Permettent de transformer la vapeur saturée en vapeur sèche donc de limiter le risque de gouttelette d'eau sur les ailettes de turbine.
Désurchauffeur	La régulation de la température de la vapeur surchauffée se fait par l'injection de l'eau alimentaire prise au refoulement de la pompe alimentaire, et la vapeur motrice vient du ballon séparateur. Il est installé dans la tuyauterie de départ de la vapeur sèche à la sortie du collecteur du surchauffeur.
Cheminée	La cheminée du générateur de vapeur est élevée afin d'augmenter la circulation des gaz de combustion et d'obtenir leur plus grande dispersion dans l'atmosphère.
Tubes d'alimentation	Ce sont les tubes qui alimentent le ballon inférieur avec l'eau de chaudière par gravité de ballon supérieur.
Tubes écrans	Ce sont des tubes entre le ballon inférieur et le ballon supérieur qui sont en contact avec la flamme

II.4. Rôle des chaudières

L'objectif principal des chaudières est de produire la vapeur d'eau en absorbant de la chaleur avec le meilleur rendement possible. Elles sont indispensables dans les usines pour assurer de manière fiable le fonctionnement des unités de production.

Elles ont pour rôle :

- D'apporter l'énergie nécessaire (vapeur de réchauffage, entrainement de turbine).
- D'intervenir dans les procédés (réaction chimique, vapeur de dilution, de stripping).
- De constituer un élément de sécurité (vapeur d'étouffement) [11].

II.5. Classification des chaudières

Les chaudières peuvent être classées en deux principales catégories:

- Les chaudières à vapeur d'eau.
- Les chaudières à eau chaude ou aux fluides spéciaux.

Chaque catégorie est distinguée :

1. Selon la vitesse de circulation de l'eau

- Chaudière sans circulation (1 m / s);
- Chaudière à circulation modérée (1 à 5 m / s);
- Chaudière à circulation accélérée (5 à 9 m / s);
- Chaudière à circulation forcée (supérieure à 10 m/s).

2. Selon la conception, il apparaît :

- Les chaudières à tubes de fumées : parcourus intérieurement par les gaz de combustion.
 - Les chaudières à tubes d'eau : parcourues intérieurement par l'eau et l'émulsion eau - vapeur
- encore faut-il mentionner les rares cas de chaudières ambitubulaires qui combinent les tubes d'eau et les tubes de fumés.

3. selon le mode de chauffe, on distingue :

- Foyer intérieur.
- Foyer extérieur.

4. selon la puissance thermique (ou production de vapeur), on constate de façon très globale que :

- Au-dessous de 20 T / h de production de vapeur la chaudière est à basse pression.
- Entre 20 et 140 T / h de production de vapeur la chaudière est à moyenne pression.
- au-delà de 140 T / h, la chaudière est à haute pression.

5. selon le supportage , la technologie différencie deux catégories de structure :

- Chaudières posées.
- Chaudières suspendues [12].

II.6. Chaudières à combustibles

Les chaudières à combustible sont des équipements statiques, destinées à produire de la vapeur à partir de l'énergie calorifique d'un combustible (GN, fuel gaz, fuel liquide ,etc....).

Ce type de chaudière se compose de deux compartiments distincts :

- Un dans lequel brûle le combustible : circuit air- fumée.
- Un autre dans lequel l'eau est chauffée : circuit eau- vapeur.

On distingue ainsi deux types de chaudière à combustible en fonction de la circulation de l'eau à chauffer par rapport à la chaleur de combustion, qu'on va les détailler dans le Paragraphe d'après :

- Les chaudières à tube de fumées.
- Les chaudières à tube d'eau [13].

II.6.1. Les chaudières à tube de fumées

II.6.1.1.Présentation

Ce type de chaudière est le plus généralement de petite chaudière fournissant un débit de vapeur saturée de 1 à 25 tonnes/heure, en basse et moyenne pression (inférieure à une vingtaine de bars). Le combustible utilisé est soit du gaz soit du fioul [14].

III.6.1.2 . Fonctionnement

Le tube foyer, qui se trouve dans le ballon même de la chaudière, sous le plan d'eau, collecte les gaz chauds en sortie de brûleur. Les gaz chauds, accumulés dans un premier caisson à l'arrière de la chaudière, sont véhiculés par un groupe de tubes immergés dans l'eau du ballon vers un second caisson à l'avant de la chaudière. Un second groupe de tubes immergés emmène les gaz vers un troisième caisson à l'arrière de la chaudière. Ce troisième caisson débouche sur la cheminée pour évacuation des fumées vers l'extérieur.

Il y a donc circulation des gaz de combustion dans des tubes assurant, par conduction vers l'eau de la cuve, la vaporisation par apport de calories.

Le schéma ci-dessous présente la vue éclatée d'une chaudière à tube de fumées [14].

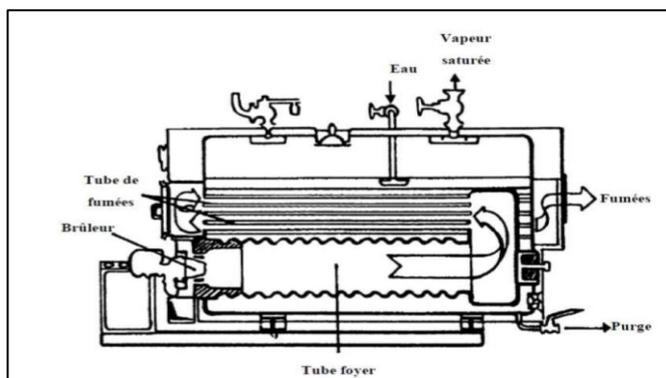


Figure n° 06 : Schéma d'une chaudière à tube de fumées

II.6.2. Les chaudières à tube d'eau

II.6.2.1 . Présentation

Ce type de chaudière fournit un débit de vapeur saturée supérieur à 60 tonnes/heure, en moyenne et haute pression (jusqu'à 100 bars). Le combustible utilisé est soit du gaz, du fioul, du charbon ou des déchets [14].

II.6.2.2.Fonctionnement

Ce type de chaudière possède deux réservoirs appelés ballon distributeur (en partie inférieure) et ballon collecteur (ou encore ballon de vaporisation, en partie supérieure), reliés par un faisceau de tubes vaporisateurs. Dans cet ensemble circule l'eau qui se transforme en vapeur. Les gaz chauds produits par le brûleur sont directement en contact avec les tubes vaporisateurs ; à l'intérieur de ceux-ci se produit la vaporisation. La vapeur ainsi générée est collectée dans le ballon supérieur, l'eau excédentaire est ramenée vers le ballon inférieur par

des tubes de chute non soumis à la chaleur. Dans le domaine des hautes pressions, une pompe peut être installée pour faciliter cette circulation.

Ces chaudières sont équipées de différentes zones d'échange de chaleur, permettant de surchauffer la vapeur produite (surchauffeur) et de préchauffer l'eau alimentaire à l'aide des fumées déjà préalablement refroidies (économiseur primaire, secondaire...)[14].

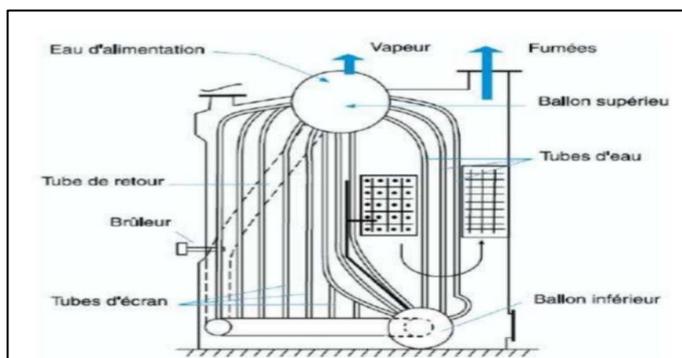


Figure n° 07 :Schéma d'une chaudière à tube d'eau

II.7. Comparaison entre les chaudières à tubes fumées et à tubes d'eau [15]**Tableau n°2 : Comparaison entre les chaudières à tubes fumées et à tubes d'eau**

Propriétés	Chaudières à tubes de fumées	Chaudières à tubes d'eau
Mise en route (à puissance équivalente)	Lente (grand volume d'eau à chauffer)	Rapide
Adaptation aux changements de régime	Médiocre (inertie importante)	Bonne
Surface de chauffe	Moyenne	Élevée
Encombrement	Faible	Fort
Prix	Limité	Élevé
Puissance	Moyennement élevée	Importante
Débit	1,5 à 25 T/h	4 à 200 T/h
Timbre (pression max d'utilisation)	10 à 20 bars	90 à 100 bars (en circulation naturelle) et jusqu'à 225 bars (circulation forcée)

II.8. Type des chaudières au niveau de la centrale et utilité II

Au niveau de la centrale et utilité II, il est installé deux marques de chaudière à circulation naturelle, à tubes d'eau, au foyer intérieur, à moyenne pression "42 bars" et à combustible "gaz naturel" dont :

- Chaudière FIVES CAIL BAB COCK :

C'est un modèle Français, à mauvaise régulation (ancienne conception).

La fourniture de FIVES CAIL BAB COCK se compose de deux chaudières.

- **Chaudière STANDARD KECEL** : C'est un modèle Allemand, à bonne régulation, (nouvelle conception) [13].

II.8.1 .Chaudière à circulation naturelle

Dans un système chauffé la circulation naturelle provient d'une différence de densité entre deux colonnes de liquide, dont l'une plus légère tend à s'élever tandis que la plus lourde tend à descendre.

La différence de densité des deux colonnes peut résulter d'une différence de température; la plus chaude étant la plus légère mais, dans un tel cas , la vitesse de circulation est faible car la différence de densité des colonnes de liquide demeure modérée.

Dans les chaudières, les colonnes élémentaires ascendantes et descendantes sont à la même température et leur différence de densité résulte de la présence, dans l'une d'elles, de la vapeur produite par le chauffage.

L'intensité de la circulation sera d'autant plus élevée que le volume occupé par la vapeur sera plus grand dans la colonne ascendante. On aura donc intérêt, pour avoir une circulation active, à produire la vaporisation dans le bas plutôt que dans le haut des tubes. Au fur et à mesure que la pression de service s'élève, le volume spécifique de la vapeur décroît, tandis que celui de l'eau augmente. Il s'ensuit que plus la pression de service est élevée, plus la différence des densités diminue et moins la circulation est active[13].

II.8.2.Principe de fonctionnement de Chaudière BAB COCK

L'eau alimentant la chaudière est aspirée à partir de la bache des alimentaire à une température de 80°C puis transférée par alimentaires multicellulaires de pression 60 bars vers le ballon supérieur de la chaudière en passant par un économiseur sortie fumée pour économiser le reste de son énergie avant évacuation des fumées à travers le cheminée.

L'eau alimentaire passe par gravité par les colonnes d'alimentation pour remplir le ballon inférieur puis les tubes vaporisateurs (tubes écrans).La chaudière est remplie jusqu'à un niveau qui sera maintenu automatiquement à 50 % dans le ballon supérieur.Puis le brûleur est allumé au bas de la chaudière en faisant brûler le gaz en présence d'air de combustion.Il se dégage de la chaleur (réaction exothermique).Cette énergie est transférée vers l'eau par rayonnement à 80 % ; ainsi l'eau passe de l'état liquide à l'état de vapeur saturée et sera accumulée dans le ballon supérieur jusqu'à une pression de 40 bars et une température de 250°C.

Cette vapeur passe par un surchauffeur pour être surchauffée de 420 à 520°C (par convection), puis stockée dans les barillets pour sa consommation dans les différentes unité [16].

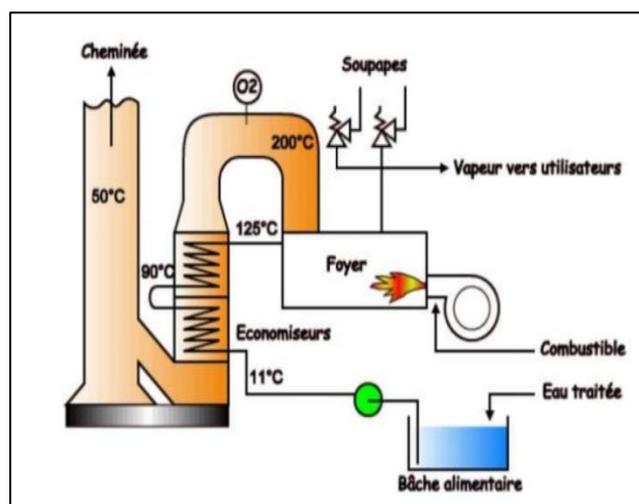


Figure n° 08 : Chaudière à vapeur

II .8.3.Caractéristique de la chaudière BAB COCK

Caractéristique de la chaudière sont indiquée dans le tableau suivant [17] :

Tableau n° 3 : Caractéristique de la chaudière BAB COCK

Paramètres	Données
Type de générateur	FML BM102
Date de construction	1983
Capacité	70T/h
Pression	42bars
Températures	420 C°
Combustible	Gaz naturel (méthane)
Débit maximal de combustible	6000Nm ³ /h
Température du combustible	27C°
Débit de l'eau d'alimentation	70T/h
Température de l'eau d'alimentation	105C°
Débit d'air	98000Kg/h
Température d'air	40C°



Figure n°9 : Chaudière BAB COCK

II.9. Les problèmes rencontrent dans la chaudière

II.9.1. Moussage et primage

➤ Moussage

Ce sont les bulles ou la mousse qui est créé à la surface de l'eau des chaudières et sortent avec la vapeur, la mousse est causée par de forte concentration en solides dans l'eau des chaudières. Cependant, on ne croit généralement que les substances spécifiques telles que les semences alcalines, les huiles, les corps gras, les graisses, certains types de matière organique et les solides suspendus sont particulièrement favorables à la formation de moussage [18].

➤ Primage

Le primage est le transfert de grandes quantités en gouttelettes d'eau dans la vapeur, qui baisse le rendement énergétique de la vapeur et entraîne des dépôts des cristaux de sels sur les surchauffeurs et dans les turbines. Le primage peut être causé par une mauvaise construction de la chaudière, des régimes excessifs, ou des fluctuations soudaines en demande de vapeur. Le primage est parfois aggravé par les impuretés dans l'eau des chaudières [18].

Protection contre le moussage et le primage

La mesure la plus courante pour empêcher le moussage et le primage est de maintenir la concentration en solides dans l'eau de chaudière à des niveaux raisonnablement faibles. En évitant de hautes teneurs dans l'eau, des charges excessives dans les chaudières et les changements soudains de charge on aide aussi à éviter ces phénomènes.

Très souvent, les condensats contaminés retournent dans les systèmes de chaudières entraînant des problèmes de transfert. Dans ce cas, le condensat devrait être temporairement rejeté jusqu'à que la source de contamination soit trouvée et éliminée.

Pour empêcher la formation de le mousse, il est nécessaire d'ajouter des agents anti mousse : AKWACURE 1136 [18].

II.9.2. L'entartrage

Certaines solutions, dites incrustantes, ont tendance à entartrer les surfaces d'échange C'est-à-dire à y déposer des sels mauvais conducteurs de la chaleur qui réduisent l'efficacité de l'échange.

Les sels entartrant sont des sels à solubilité inverse. c'est-à-dire des sels dont la solubilité diminue lorsque la température augmente. Pour ces sels, c'est donc au contact de la paroi chauffante où la température est maximale, que la solubilité est minimale. Il en résulte une précipitation des sels sur la paroi d'échange généralement sous forme de tartre dur, dense et fortement adhérent [19].

Pour éviter cet incident majeur on utilise l'additif d'un antitartre : AKWACURE 1133.

II.9.3. Corrosion des Chaudière

Dans la chaudière proprement dite les facteurs de corrosion sont nombreux, mais les principaux sont incontestablement l'eau elle-même, l'oxygène dissous et à un degré moindre, la soude caustique et la salinité [8].

- L'eau

L'eau pure désaérée attaque lentement le fer à la température ambiante selon la réaction suivante :



Aux températures plus élevées, telle que celles rencontrées dans les générateurs de vapeur, l'attaque s'accélérerait par l'augmentation de la dissociation des molécules d'eau [20].

- Oxygène dissous

La corrosion par l'oxygène est le problème le plus sérieux que l'on rencontre quand on met une chaudière en observation.

Un mauvais contrôle de l'oxygène engendrera une corrosion par piqûres qui peuvent rapidement « creuser » les surfaces métalliques. Ces sites affaiblis peuvent créer des éclatements dans les réchauffeurs et les économiseurs.

L'oxygène dissous, d'une manière générale, exerce une action très néfaste lors de la corrosion du fer par l'eau. La présence simultanée d'oxygène et d'eau est un facteur favorable de la corrosion, qui se traduit par une réaction à laquelle des espèces chimiques et des charges électriques prennent part. On parle alors de corrosion électrochimique [20].

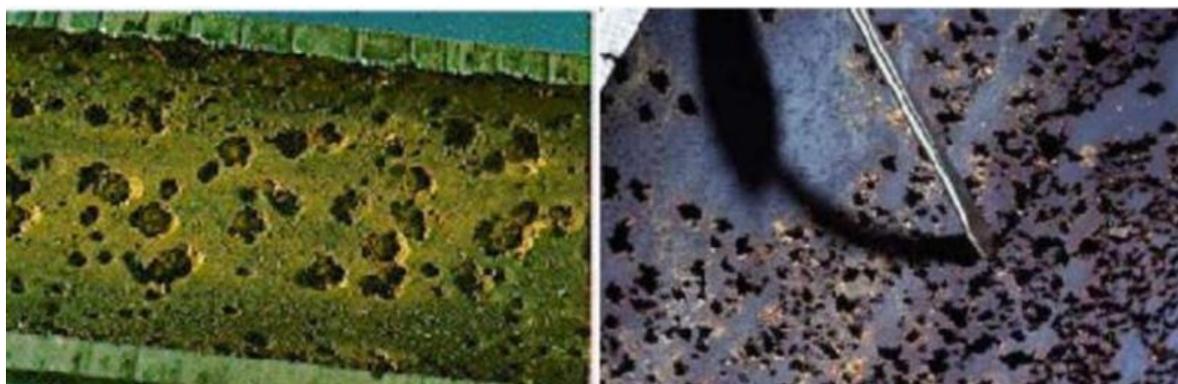


Figure n° 10 : Corrosion par O₂

- Soude caustique

La présence d'un dépôt de produits de corrosion et de soude sur la surface métallique entraîne la corrosion caustique qui apparaît quand la teneur en NaOH est trop élevée.

En effet un excès d'alcali, peut lentement dissoudre le film de magnétite suivant la réaction :



En formant de l'hypo ferrite de sodium Na₂FeO₂, et de la ferrite de sodium NaFeO₂ qui sont solubles dans NaOH concentrée. De plus, les alcalis concentrés réagissent directement et plus rapidement avec le fer pour former de l'hydrogène et du ferrate de sodium [21].



Ce genre de réaction joue un rôle important dans le phénomène de corrosion par piqûres et la formation de trous dans les tubes de chaudières, et contribue à créer les vitesses excessives de corrosion du fer aux valeurs élevées de pH (environ pH=13) [22].



Figure n° 11 : Fragilisation caustique

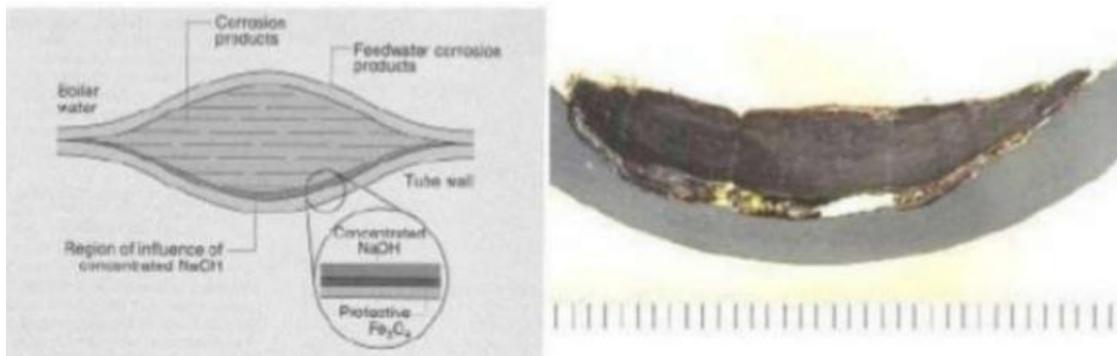


Figure n° 12 : Effet de la corrosion caustique

- Salinité

Il arrive par fuite d'eau de mer aux condensateurs, l'introduction des sels (chlorure de magnésium et de calcium) de s'hydrolyser pour former l'acide chlorhydrique [20].



L'acide formé attaque le métal selon la réaction suivante :



II.9.3.1. Corrosion dans les circuits de vapeur et d'eau condensée

Dans le réseau de vapeur et de retour d'eau condensée, la corrosion est due essentiellement à l'oxygène, au gaz carbonique et à l'ammoniaque. Les effets de ces gaz se font toutefois sentir qu'en présence d'humidité, ce qui explique l'absence de corrosion dans les parties du circuit véhiculant de la vapeur surchauffée chargée d'oxygène et de gaz carbonique, et sa présence à un degré plus ou moins accentué dans les parties en contact avec la vapeur saturée ou humide et l'eau de condensation [22].

➤ Action de l'oxygène

L'oxygène joue un rôle considérable dans les phénomènes de corrosion, qui se trouvent activés suivant deux processus principaux [23].

- Mécanisme électrochimique [24]

Réaction anodique :



- Les réactions cathodiques sont :



ET



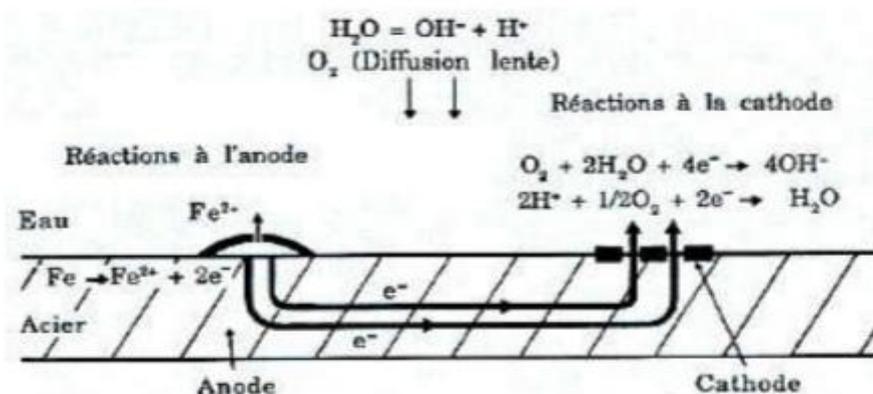


Figure n° 13 : Corrosion en milieu aéré

- Aération différentielle

Une différence de concentration en oxygène sur la surface du métal engendre une pile : les parties propres, où l'oxygène a facilement accès, se comportent comme cathodes, les parties recouvertes de dépôt se comportent comme anodes et il se forme une ou plusieurs pustules de corrosion [24].

➤ Action du gaz carbonique

Le gaz carbonique dissous (acide carbonique) est la cause la plus fréquente de la corrosion des circuits de vapeur et d'eau condensée, non pas parce qu'il ne peut pas être éliminé convenablement par dégazage avant entrée en chaudière. Lors de la condensation de vapeur une partie du CO_2 se dissout dans la phase liquide en se transformant en acide carbonique H_2CO_3 qui se dissocie avec libération des ions H^+ en produisant une baisse de pH et bien entendu des conditions plus corrosives.



La décomposition des bicarbonates peut avoir lieu aussi dans la chaudière par suite de l'élévation de température [25].

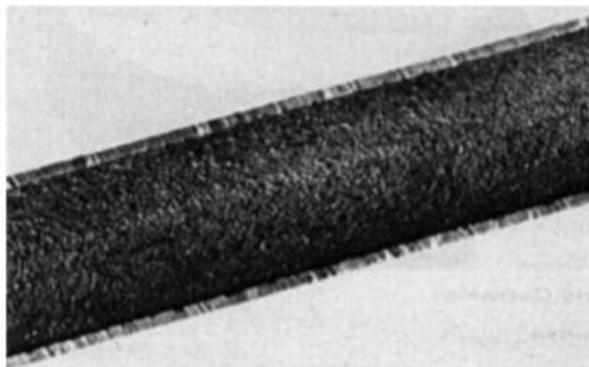


Figure n° 14 : Corrosion par CO₂

II.9.3.2 Facteurs agissant sur la vitesse de corrosion

Trois paramètres influents sur la vitesse de corrosion par l'oxygène dans une chaudière [20] :

- Teneur en oxygène ;
- Température ;
- pH.

Teneur en oxygène

La vitesse de corrosion est proportionnelle à la concentration en oxygène dissous même à température ambiante de 25°C. Autrement dit afin de protéger les lignes des appoints dans un circuit fermé d'eau vapeur il faut réduire au maximum la diffusion de l'oxygène dans ces lignes [20].

Température

Le facteur de température, a une influence directe sur la vitesse de corrosion par l'oxygène comme la vitesse de corrosion pour une concentration donnée en oxygène passe pratiquement au double, la corrosion augmente quand la température augmente [21].

pH

Le pH de l'eau alimentaire doit être supérieur à 8,4 pour avoir élimination efficace de l'oxygène. La corrosivité de l'oxygène diminue quand le pH de l'eau alimentaire augmente. Le pH optimum est de 10.5[20].



Figure n° 15 : Phénomène de fluage causé par corrosion par fatigue. (Éclatement d'un tube)

II.9.3.3 Lutte contre la corrosion par l'utilisation d'inhibiteurs

II.9.3.3.1 Définition

Un inhibiteur est « une substance chimique qui, ajoutée à faible concentration au milieu corrosif, ralentit ou stoppe le processus de corrosion d'un métal placé au contact de ce milieu » Selon la Nationale Association of Corrosion Engineers (NACE) [26-27].

II.9.3.3.2 classifications des inhibiteurs

On peut classer les inhibiteurs de plusieurs façons :

- Par domaine d'application
- Par mécanisme réactionnel
- Par réactions partielles
- Par sa nature

a- Par domaine d'application souvent on classe les inhibiteurs selon leurs domaines d'application

En milieu aqueux, les inhibiteurs sont employés selon le pH du milieu, des inhibiteurs pour le milieu acide, sont utilisés pour éviter l'attaque chimique de l'acier, des inhibiteurs pour un milieu neutre ou basique servent surtout à protéger des circuits d'eau de refroidissement.

Les inhibiteurs pour peintures, tel que les pigments inorganiques jouent un rôle important.

Les inhibiteurs pour phase gazeuses, sont généralement employés pour protection temporaire de différents objets emballés pendant le transport et le stockage [28-29].

b- Par réaction électrochimique partielle

D'après leur influence sur la vitesse des réactions électrochimiques partielles, on différencie trois types d'inhibiteur :

Les inhibiteurs anodiques : ont une action sur la diminution du courant sur la partie anodique de la surface du métal. Si ce blocage n'est que partiel, il peut entraîner localement une augmentation de la densité de courant sur ces surfaces. Il peut conduire à un processus de

corrosion localisée, plus intense qu'en l'absence d'inhibiteur, d'où l'importance de la teneur en élément actif au droit de l'acier.

Les inhibiteurs cathodiques : induisent une augmentation de la surtension cathodique, et réduisent donc le courant de corrosion. Si ces inhibiteurs ne stoppent jamais complètement la réaction de corrosion, ils ne présentent pas par contre le danger de corrosion localisée.

Ces inhibiteurs précipitent souvent des sels ou hydroxydes, du fait de l'accumulation d'ions OH⁻ sur les cathodes.

Les inhibiteurs mixtes : ont à la fois les propriétés des inhibiteurs anodiques et cathodiques.

Un inhibiteur anodique diminue la densité de courant partiel anodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens positif. Un inhibiteur cathodique diminue la densité de courant cathodique et déplace le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Un inhibiteur mixte diminue la vitesse des deux réactions mais il influe peu sur le potentiel de corrosion [30-31].

c- Par mécanisme réactionnel

D'après le mécanisme réactionnel, on distingue l'inhibition :

- Par adsorption,
- Par passivation,
- Par précipitation d'un film,
- Par élimination de l'agent corrosif.

La corrosion peut ralentir suite à l'adsorption d'un inhibiteur à la surface du métal. Le degré d'inhibition dépend alors de l'équilibre entre espèces dissoutes et adsorbées, exprimé par une isotherme d'adsorption. Ce mécanisme est particulièrement important en milieu acide.

Certains inhibiteurs oxydants provoquent une passivation spontanée du métal diminuant ainsi la vitesse de corrosion.

D'autres inhibiteurs provoquent la formation de films superficiels par précipitation de sels minéraux ou de complexes peu solubles. Ces films réduisent l'accessibilité de la surface vis-à-vis de l'oxygène et, en plus, ils bloquent partiellement la dissolution anodique.

L'inhibiteur par élimination de l'agent corrosif n'est que dans des systèmes fermés. Elle se pratique notamment dans les circuits d'eau chaude fermés des centrales thermiques.

L'action des inhibiteurs dépend des conditions telles que :

- La température : l'adsorption décroît quand la température augmente,
- Le pH du milieu,
- La concentration en inhibiteur [29-31].

II.9.3.3 Paramètres de choix d'un inhibiteur

- Abaisse la vitesse de corrosion d'un métal.
- Être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants.
- Être stable aux températures d'utilisation.
- Être efficace à faible concentration.
- Être compatible avec les normes de non-toxicité.
- Être peu onéreux [31-32].

CHAPITRE III :Traitement d'eaux de chaudière

III.1. Introduction

Il est important d'utiliser dans la chaudière une eau d'excellente qualité pour obtenir de hauts rendements et éviter la détérioration des équipements. Une eau de qualité médiocre peut encrasser la chaudière et réduire son rendement, ou provoquer des points chauds conduisant à des ruptures de tubes. Une eau incorrectement traitée peut être corrosive et endommager non seulement la chaudière, mais également l'équipement en aval [33].

III.2. Traitement des eaux de chaudière

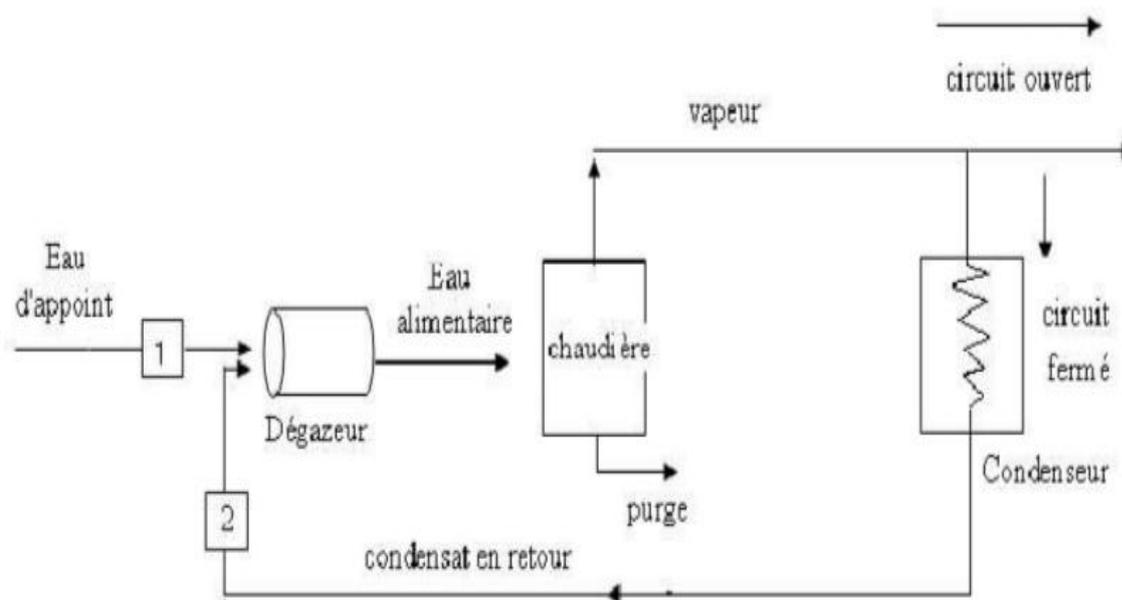


Figure n°16 : Traitement des eaux de chaudière

III.2.1. Traitement de l'eau d'appoint

III.2.1.1. Prétraitements

L'eau de mer passe par une série de traitements préalables, qui sont [34] :

1. Le dégrillage

Le dégrillage est un premier poste de traitement. L'opération est nécessaire pour protéger la centrale contre l'arrivée intempestive de gros objet susceptible de provoquer des bouchages dans les unités de l'installation séparer et évacuer facilement les matières volumineuses transportées par l'eau de mer brute [34].

2. Le dessablage

L'opération de dessablage consiste en l'élimination des graviers, du sable et des particules minérales, de façon à éviter les dépôts dans les canaux et les conduites et de protéger les pompes et tout autres appareils contre l'abrasion [34].

3. La filtration

La filtration est un procédé physique qui permet de séparer les particules organiques ou minérales tels que les coquillages et les algues par l'utilisation des filtres, ces filtres dépendent du type et de la taille des particules [34].

4. La chloration

C'est une méthode de traitement chimique, elle consiste à éliminer certains contaminants tels que les micro-organismes vivants présents dans l'eau de mer à traité [34].

III.2.1.2. Traitement par dessalement

La distillation flash multi-étage est une technique de dessalement thermique largement utilisée pour la production d'eau douce à partir d'eau de mer ou d'eau saumâtre. Ce procédé

repose sur l'évaporation flash, qui consiste à faire bouillir l'eau salée à basse pression, réduisant ainsi la consommation d'énergie par rapport à l'ébullition standard. La vapeur d'eau produite est ensuite condensée pour obtenir de l'eau déminée [35].

III.2.1.3. Déminéralisation totale

L'eau d'alimentation contient des matières minérales dissoutes et présentes sous la forme ionique tels les ions de Ca^{++} , Mg^{++} , Mn^{++} , CO_3^{2-} , F^- , Cr , SiO_2 . Tous ces éléments provoquent des problèmes de corrosion, d'entartrage,.....etc.

La déminéralisation est une épuration chimique de l'eau par différents moyens, pour l'obtention d'une eau pure non agressive et non entartrant On peut définir la déminéralisation aussi comme étant l'opération de remplacement des cations par H^+ et les anions par OH^- dans le procédé de traitement par les résines [36].

La réaction générale sur laquelle repose ce phénomène est la suivante [37] :



Où :

R^- : radical anionique faisant partie de la résine échangeuse d'ions.

A^+ : ions fixés sur la résine neuve.

B^{n+} : ions en solution.

III.2.1.3.1. Type de résines échangeuses d'ions

Le principe de l'échange d'ions consiste à faire percoler une solution chargée de composés minéraux (sels, acides, bases) sur un support solide granuleux sur lequel on a fixé des ions particuliers que l'on désire échanger avec une partie des ions contenus dans la

solution. Lorsqu'un taux déterminé des ions fixés a ainsi été échangé, il faut procéder à une régénération de la résine pour retrouver une performance acceptable [38].

➤ Résines cationiques

Ces résines fixent les cations et se subdivisent en :

- Echangeurs fortement acides, caractérisés par la présence de radicaux sulfoniques HSO^{-3} .

Ces résines agissent sur tous les cations.

- Échangeurs faiblement acides, caractérisés par la présence de radicaux carboxyliques, COOH . Ces résines n'agissent que sur les carbonates et les bicarbonates [39].

➤ Résines anioniques

Ces résines fixent les anions et se subdivisent-en :

- Échangeurs fortement basiques : Ces résines fixent les acides faibles comme l'acide carbonique ou la silice, elles peuvent également libérer les bases de leurs sels et sont caractérisées par la présence d'ammoniums quaternaires.

- Échangeurs faiblement basiques, dont l'action se limite aux anions forts tels que : SO_4^{-} , Cl^{-} [39].

III.2.1.3.2. Installation

L'installation comporte deux échangeurs d'ions. Le premier est un échangeur de cations avec résines acides qui échangent leurs ions H^{+} contre les cations métalliques des sels dissous dans l'eau en particulier les cations alcalino-terreux liés aux carbonates, en donnant des acides selon les réactions suivantes [24] :





Le second échangeur sert à neutraliser les acides en dissolution dans l'eau sortant du premier. C'est un échangeur d'anions avec résines basiques qui échangent leurs ions OH⁻ contre les anions des acides en créant de l'eau.



Le système peut être complété par un dégazeur de CO₂ permettant d'éliminer l'acide carbonique (H₂CO₃) produit par passage de l'eau sur résine cationique selon la réaction :



▪ Régénération

On régénère la résine acide par une solution d'acide : HCl ou H₂SO₄[39].



On régénère la résine basique par une base : solution NaOH, ammoniacale.



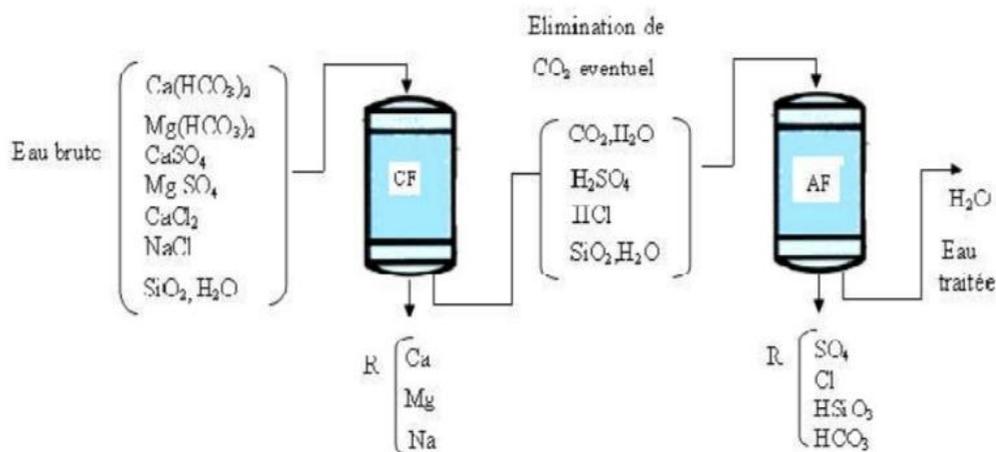


Figure n° 17 : Déminéralisation totale.

Les traitements peuvent s'effectuer par passages successifs à travers des lits séparés de résines cationiques et anioniques ou si la capacité de la chaîne de traitement n'a pas besoin d'être importante, par lits mélangés de plusieurs types de résines [39].

III.2.2. Traitement des condensats

Lorsque la chaudière ne fonctionne pas en circuit ouvert (vapeur perdue) mais permet de recycler la vapeur après condensation, il faut porter un soin particulier à ces eaux qui sont déjà déminéralisée mais sont par ailleurs polluées en cours de recyclage.

Les condensats se retrouvent plus ou moins chargés, en fonction de l'emploi de la vapeur, de matières en suspension, d'émulsions organiques et huileuses, de matières minérales en solution. En l'absence de matières huileuses, on peut filtrer sur filtres ordinaires, en leur présence il faut utiliser des précouches adsorbantes. Les matières minérales en solution doivent être retenues sur échangeurs d'ions [40].

III.2.3. Conditionnement de l'eau alimentaire

Il est nécessaire de conditionner les eaux de chaudières par des réactifs appropriés de manière à protéger les installations des risques évoqués précédemment (entartrage, corrosion etc...). Parmi les procédés les plus utilisés, on peut citer [41] :

III.2.3.1. Dégazage

Le dégazage a pour but d'éliminer les effets corrosifs des gaz dissous. Il peut être réalisé par deux méthodes :

- Techniques physiques de dégazage.
- Addition des espèces réductrices [42].

1. Dégazage thermique

Selon le schéma ci-dessous, l'eau à traiter est pulvérisée à la partie supérieure du dôme et rencontre la vapeur qui, après avoir barboté dans la bêche, pénètre dans le dôme. Au contact de l'eau, la vapeur se condense en cédant sa chaleur latente de vaporisation à l'eau dont la température monte rapidement à 100°C. L'eau pulvérisée est recueillie à la base du dôme sur un plateau perforé qui provoque son écoulement en pluie dans la bêche. Cette eau est ainsi mise une seconde fois avec la vapeur.

A la sortie du dôme, l'eau est à la température de dégazage qui est alors effectué en presque totalité [42].

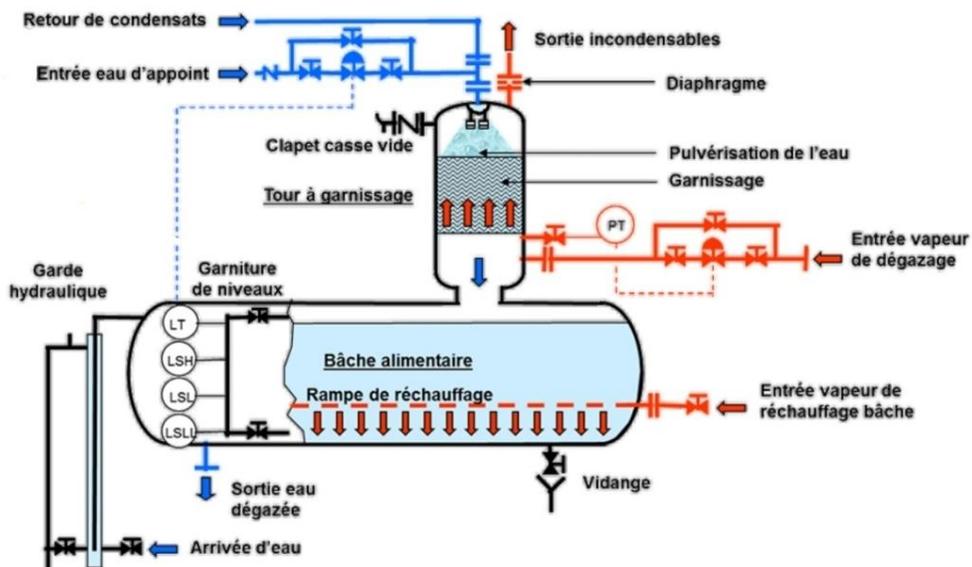


Figure n° 18 : Dégazage thermique dans une chaudière

2. Réducteurs d'oxygène

▪ Sulfite de sodium Na_2SO_3

Le sulfite de sodium en solution réagit avec l'oxygène dissous pour se transformer en sulfate, selon la réaction :



La réduction de l'oxygène par le sulfite augmente la salinité totale de l'eau de chaudière et les sulfates. Aussi, aux hautes pressions et températures, le sulfite a tendance à se décomposer en donnant du SO_2 et du H_2S qui contribuent à la corrosion des systèmes de retours [8].

3. Hydrazine N_2H_4

L'hydrazine est un réducteur puissant. Il permet d'abaisser notablement la teneur en oxygène selon la réaction :



Il n'apporte aucune salinité à l'eau puisqu'elle même et ses produits de décomposition sont volatiles [8].

III.2.3.2. Phosphate trisodique Na_3PO_4

Les ions phosphates forment avec les ions de calcium des précipités floconneux normalement non entartrant selon les réactions suivantes [43].



En plus de leur pouvoir tartrifuge, IL provoque une phosphatation superficielle, tout en élevant le pH de l'eau, Ce qui neutralise le gaz carbonique agressif.

Chapitre IV Partie expérimentale

IV.1. Introduction

Pendant la période de stage au niveau de la centrale utilité II, nous avons effectué des analyses physico-chimiques de l'eau déminéralisée destinée à l'alimentation de la chaudière.

Les analyses sont programmées à 09h:00 (heure sélectionnée par l'opérateur de l'unité). On prélève les échantillons à partir des vannes, on les met dans des bouteilles en plastique bien bouchonnée selon les directives. Les analyses sont réalisées au niveau du laboratoire de contrôle qualité d'eau du complexe FERTIAL.

IV.2. Paramètres physico-chimiques analysés

Le pH

La mesure du pH (potentiel hydrogène) traduit l'acidité ou l'alcalinité de l'eau, la neutralité étant à pH 7.

Le titre hydrotimétrique (TH)

Il représente la somme des concentrations en ion calcium et magnésium. Il s'exprime en degré français (°F). Cette mesure indique le risque de dépôt de tartre.

$$\text{TH} = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$$

Le titre alcalimétrique TA et le titre alcalimétrique complet TAC (°F)

Pour connaître la teneur d'une eau en carbonates (CO_3^{2-}) on détermine l'alcalinité (TA), ce titre est exprimé en degré français (°F), et pour déterminer celle des ions bicarbonates (HCO_3^-), on détermine l'alcalinité complète (TAC). L'alcalinité d'une eau est fortement liée à sa dureté et donc à son caractère corrosif et à sa capacité d'entartrage des équipements.

$$TA = [\text{OH}^-] + 1/2[\text{CO}_3^{2-}]$$

Le TAC indique la somme des teneurs en hydrogène-carbonates, carbonates et hydroxides :

$$TAC = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

La conductivité

Elle fournit un indicateur précis sur la teneur en sels dissous (salinité de l'eau).

IV. 3. Techniques des analyses physico-chimiques des eaux [34]

Le tableau n°4 regroupe les différents paramètres physico-chimiques étudiés et les méthodes de mesure

Tableau n°4 : Paramètres physico-chimiques étudiés et méthodes de mesure

Paramètres	Unité	Méthodes	Instruments	Normes d'analyse
pH	-	Electrochimique	PH-mètre	NF T90-008
TA	°F	Volumétrique : titrage acide jusqu'à pH 8,3	-	NF T90-036
TAC	°F	Volumétrique : titrage acide jusqu'à pH 4,3	-	NF T90-036
TH	°F	Volumétrique : Complexométrie à l'EDTA avec le noir ériochrome	-	NF T90-003
Conductivité	µs/cm	Électrochimie	Conductimètre	-

IV.4. Les normes de l'eau déminéralisée

Les normes de l'eau déminéralisée dans un intervalle de pression d'exploitation figurent dans le tableau ci-dessous, les termes et les unités proposées à la chimie des eaux sont définis dans le tableau [35] :

Tableau n° 5 : Les normes d'eau déminéralisé

Paramètre	Unités de mesure	Pression comprise entre 40-75bars
pH	-	7à7.5
TH	°F	0
TA	°F	TA≥0.5TAC
TAC	°F	≤10
Conductivité	µs/cm	0.2 max

IV.5. Variation des paramètres physico-chimique de l'eau déminéralisée

Les paramètres physico-chimiques étudiés pour l'analyse de l'eau déminéralisée sont graphités dans les figures suivantes afin de voir leur évolution.

❖ Variation pH

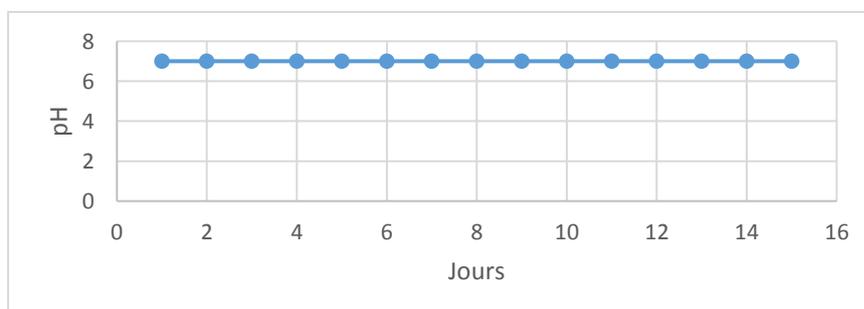


Figure n°19 : Variation de pH dans l'eau déminéralisé

La figure n°19 représente la variation de pH de l'eau déminéralisé dans une période de 15 jours (période de stage).

Donc on observe d'après la figure le pH de l'eau déminéralisé stabiliser à valeur de 7 donc les variations de pH dans les normes.

❖ Variation TA

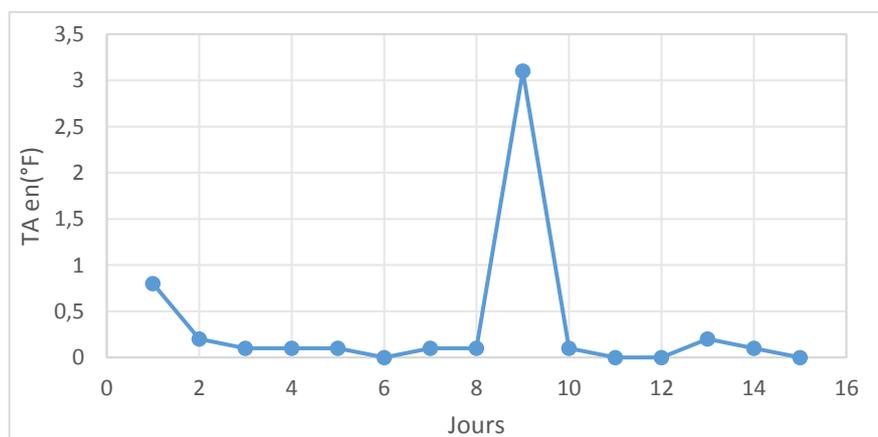


Figure n°20 : Variation de TA dans l'eau déminéralisé

La figure n°20 représente la variation du TA de l'eau déminéralisée en fonction du temps, dans ce cas, le TA varie entre 0 et 3.10°F les variations montre que le TA de l'eau déminéralisé ce n'est pas dans les normes au cours de la période étudiée. Ce qui dénote une présence notable de bicarbonate qui pourraient générer une forme libre de CO₂ agressif dans les eaux de chaudière.

Ta > TAC: indique une eau sursaturée en ions carbonates et bicarbonates.

Ta < TAC: indique une eau sous-saturée en ions carbonates et bicarbonates.

❖ Variation TAC

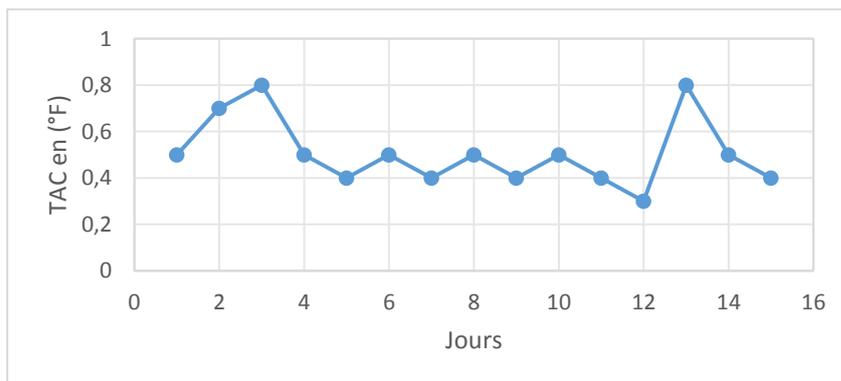


Figure n°21 : Variation de TAC dans l'eau déminéralisé

La figure n°21 représente l'évolution du TAC de l'eau déminéralisé sur une période de 15 jours.

Dans ce cas on observe que le TAC de l'eau déminéralisé varie entre 0,3 et 0,8°F. Les valeurs moyennes Titres Alcalimétriques Complètes (TAC) ne sont pas dans les normes. Un TAC bas, comme dans notre cas indique que l'eau a une faible capacité à neutraliser les acides. Cela peut favoriser la corrosion, donc il y a un mauvais traitement de l'eau déminéralisé.

❖ Conductivité

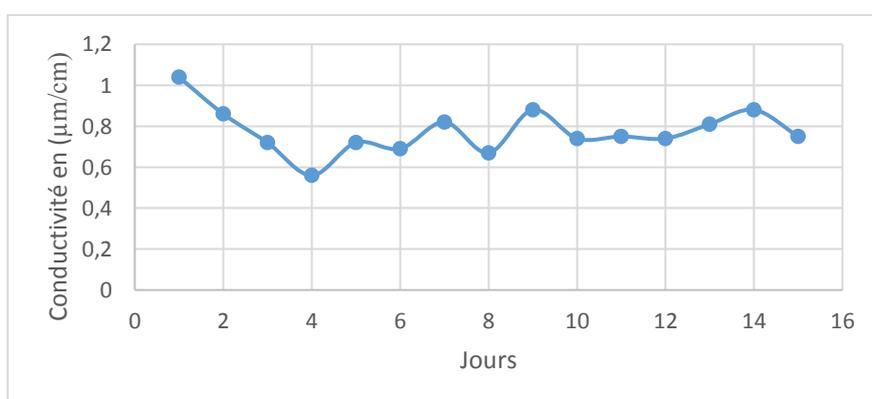


Figure n°22 : Variation de la conductivité dans l'eau déminéralisée

La figure représente l'évolution de la conductivité dans l'eau déminéralisé dans une période de 15jours.

Dans ce cas on observe que la conductivité de l'eau déminéralisé varie entre 0.56 à 1.04 μ S/cm. les variations ne sont pas dans les normes donc il y a un mauvais traitement de l'eau, cette augmentation peut favoriser la corrosion et les dépôts de tartre.

IV.6. Conclusion

Le complexe Fertial Annaba consomme de très grandes quantités d'eau, destiné principalement à l'alimentation des différentes unités de la société.

Dans cette étude on a fait un diagnostic de la qualité de l'eau déminéralisé. En effet, les analyses expérimentales des paramètres physico-chimiques de l'eau, montrent que les paramètres mesurés ne sont pas stables durant la période de notre stage.

On peut conclure, que la qualité de l'eau préparée pour l'eau d'alimentation de la chaudière est mauvaise car elle ne respecte pas les normes de référence. Cela affecte négativement le circuit, provoquant des dépôts de tartre, la corrosion des tuyaux et la prolifération de bactérie, donc on utilise les inhibiteurs comme autre méthode de traitement d'eau pour obtenir une bonne qualité d'eau et protéger la chaudière.

IV.7. Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales, électrochimique et d'analyses, utilisées dans cette étude. Une description des matériaux, de l'électrolyte, et des montages effectués permet, dans un premier temps, de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats. Les techniques électrochimiques sont à leur tour présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude de comportement à la corrosion de l'acier au carbone 15 et d'évaluer l'efficacité et le mécanisme d'action des inhibiteurs.

IV.8. Caractérisation métallographique

IV.8.1. Présentation de l'échantillon

Nous avons retenu dans cette étude un échantillon d'un tube vaporisateur d'une chaudière fabriqué en acier au carbone de nuance Acier au carbone 15. Ce matériau nous a été fourni par la centrale CUII FERTIAL ANNABA . Sa composition chimique sont données dans le tableau n°6 :

Tableau n°6 : Composition chimique de l'acier au carbone 15 en % massique

Élément	Teneur %
Carbone	0.17 max
Fer	98.3 max
Phosphore	0.045 max
Manganèse	1.4 max
Soufre	0.045 max
Silicium	0.30 max
Cuivre	0.40 max

Nickel	0.40 max
Chrome	0.10 max
Molybdène	0.10 max
Vanadium	0.10 max

IV.8.2 Préparation micrographique de l'échantillon

1. Découpage des échantillons

Lors du prélèvement, des précautions doivent être prises pour ne pas favoriser une modification de la structure du métal, résultant soit d'un échauffement, soit d'une déformation de ce dernier entraînant un écrouissage.

Dans notre cas, les échantillons sont découpés avec la tronçonneuse de laboratoire de métallurgie en dimension de 1cm de longueur x 1cm²de surface.

2. Nettoyage d'échantillon

Après la découpe des échantillons nous avons fait l'enrobage utilisons la résine acrylique.

Certaines étapes sont impératives avant de procéder à l'enrobage. Celles-ci sont essentielles pour l'obtention d'un bon enrobage :

Nettoyer l'échantillon. L'échantillon doit être nettoyé avant d'être enrobé afin d'améliorer l'adhérence entre la résine d'enrobage et l'échantillon. Utiliser de l'acétone ou au moins de l'alcool. Le nettoyage dans un bac à ultrasons pourrait s'avérer nécessaire.

Ne pas oublier de sécher l'échantillon. Le nettoyage des échantillons doit se faire en portant des gants ou à l'aide d'une pince.

Ajuster la taille de l'échantillon à celle du moule d'enrobage.

Technique de l'enrobage

La résine acrylique

Les résines acryliques sont faciles à mettre en œuvre et présentent des temps de polymérisation courts, un retrait très limité et d'excellentes propriétés d'enrobage. Elles sont adaptées à la fois à l'enrobage en série d'échantillons de forme irrégulière pour le contrôle de routine ou aux échantillons individuels. Les résines acryliques sont disponibles avec et sans charge minérale. Elles peuvent être colorées lorsqu'une identification par la couleur est requise. Lors du mélange des résines acryliques, il est recommandé d'ajouter la poudre au liquide (durcisseur) afin d'obtenir une résine plus uniforme.

3. Processus d'enrobage

Choisir un moule d'enrobage et y installer l'échantillon propre et sec. Déterminer les quantités précises des constituants de la résine, soit en volume, soit en poids. Mélanger soigneusement les constituants, verser la résine mélangée sur l'échantillon et laisser polymériser dans le moule. Les temps de mélange et de polymérisation sont des paramètres importants pour obtenir un enrobage de qualité supérieure. Les recommandations mentionnées dans la notice d'utilisation doivent absolument être respectées.

Résistance aux produits chimiques courants

Toutes les résines d'enrobage à froid sont résistantes aux réactifs d'attaque courants. Cependant, certaines résines d'enrobage à froid réagissent avec les solvants organiques tels que l'acétone, l'alcool, etc.

4. Technique de polissage

Le polissage : La préparation mécanique est la méthode de préparation la plus courante des échantillons métallographiques en vue d'un examen microscopique. Les exigences spécifiques de la surface préparée sont déterminées par le type d'analyse ou d'examen envisagé. Les échantillons peuvent être préparés jusqu'à l'obtention d'une finition parfaite pour avoir la vraie structure, ou bien, la préparation peut être stoppée lorsque la surface est compatible avec l'examen souhaité.

OBJECTIFS DE LA PRÉPARATION

Au-delà des exigences de la préparation les objectifs principaux sont énumérés ci-dessous:

- Tous les éléments structurels doivent être conservés.
- La surface doit être exempte de rayures et de déformations.
- Aucun matériau étranger ne doit contaminer la surface de l'échantillon.
- L'échantillon doit être plan et poli miroir si possible.
- On recherche toujours un coût par échantillons optimal.
- Toutes les préparations doivent être 100 % reproductibles.
- Le polissage qui suit confère à la surface de l'échantillon la planéité d'un poli miroir.

Le processus mécanique de base de préparation de l'échantillon est un enlèvement de matière au moyen de particules abrasives de plus en plus fines au niveau de la surface de l'échantillon jusqu'à obtention du résultat recherché.

Ce montage permet un polissage performant et rapide sur une polisseuse automatique. Le polissage automatique assure la planéité de l'échantillon et la régularité de l'état de surface. Les disques de polissages utilisés sont à base de carbure de silicium, la lubrification est assurée par un jet d'eau. Le premier polissage suit un protocole défini dans le tableau n°7:

Tableau n °7 : type des disques utilisés pour opération de polissage

Polissage	Type de disque	Taille des grains (Norme FEPA)	Vitesse de rotation (Tours/min)	Durée (Minutes)
Grossier	P240-400	50 μm	240	2
Fin	P800	30 μm	200	4
Très fin	P1200-P2500	15 μm	200	7

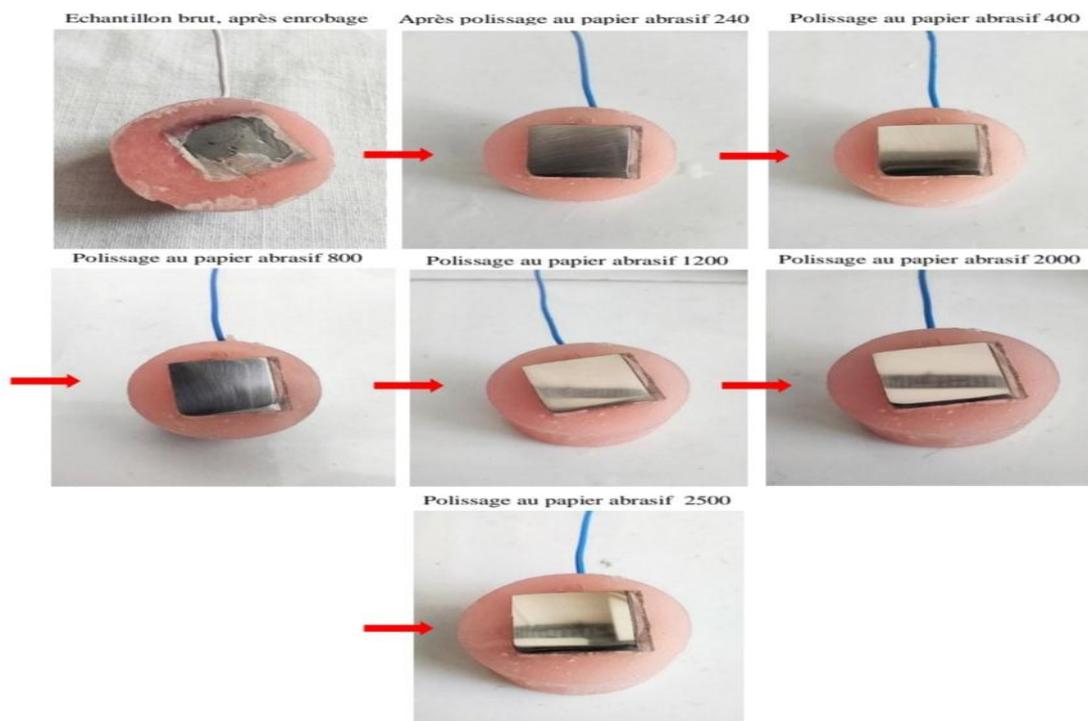


Figure n° 23 : Opération de polissage

IV.9. Montage expérimental utilisé pour les essais

Nous avons utilisé pour réaliser les essais électrochimiques un potentiostat/galvanostat modèle GAMRY REFRANCE 600⁺ (Figure n°24) relié à une cellule électrochimique à trois électrodes : électrode de travail (échantillon), une électrode de référence en Ag/AgCl chlorure d'argent et une contre-électrode en graphite (Figure n°25).

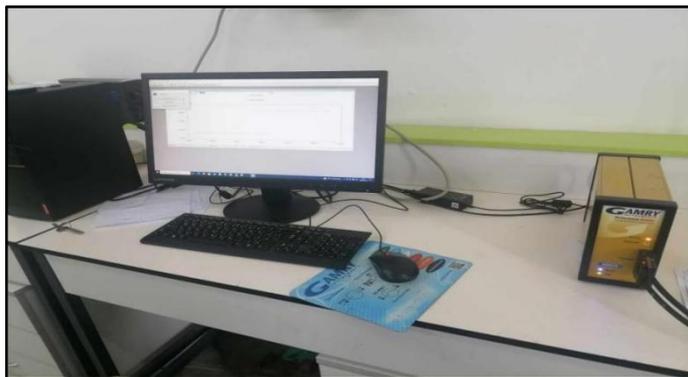


Figure n°24: Pontentiostat/galvanostat modèle



Figure n°25: Cellule électrochimique réalisé à trois électrodes

Dans son principe, un potentiostat mesure la différence de potentiel entre les électrodes, la cellule électrochimique contient à trois électrodes :

Électrode de travail : C'est une électrode fabriquée en échantillon de l'acier au carbone 15 sous forme cylindrique de 1 cm d'hauteur et d'un diamètre de 1 cm (surface active).

Électrode de référence : C'est une électrode au calomel saturée en chlorure de potassium. Cette électrode de référence notée ECS, est impolarisable, son potentiel rigoureusement constant.

Électrode auxiliaire ou contre électrode L'électrode auxiliaire : est constituée du platine (surface active 1 cm), dans le but d'assurer le passage de courant électrique dans la cellule d'électrolyse.

IV.10. Propriété physico-chimique de l'eau déminéralisée

Pour tous les essais réalisés, nous avons utilisé une eau déminéralisée d'une grande pureté et de conductivité très faible. Cette eau est obtenue à partir de l'opération de dessalement de l'eau de mer dans la station de dessalement de la centrale CUII FERTAL ANNABA. Cette nous a été fournie par la centrale CUII FERTIAL.

Tableau n °8 : Propriétés physico-chimique de l'eau déminéralisée

Paramètres	Valeur
État physique	Liquide limpide
pH	7
Conductivité($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	0.65
TAC(°F)	0.2
TH(°F)	0
TA(°F)	0

IV.11. Méthodes électrochimiques

IV.11.1. Méthodes stationnaires

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique ; elles prennent en compte tous les couples rédox dans la solution.

IV.11.2. Suivi du potentiel libre en fonction du temps : $E = f(t)$

Le suivi temporel du potentiel de corrosion a un double objectif : une part, il permet d'avoir une première idée du comportement de la surface en milieu corrosif (corrosion, Formation une couche passive ...), et d'autre part, il permet de déterminer le temps nécessaire à l'obtention un régime stationnaire, indispensable pour les tracés potentiostatiques.

Cette mesure est effectuée entre électrode de travail et l'électrode de référence également désigné par potentiel en circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. En outre c'est la seule mesure électrochimique qui n'apporte absolument aucune perturbation L'état du système étudié.

Lorsqu'on plonge un métal dans un électrolyte donné, la nature de l'interface métal/solution varie avec le temps donc le métal prend par rapport à une électrode de référence, un potentiel qui évolue avec le temps pour se stabiliser à une valeur appelée : otentiel libre ou d'abandon.

Ce potentiel n'est pas caractéristique du métal. Il dépend des conditions expérimentales liées au milieu (nature, pH, température, ...) et à l'état de surface du métal. Il correspond à un équilibre tel que les vitesses d'oxydation et de réduction du métal sont égales, c'est-à-dire, il n'y a pas de courant net traversant l'interface [44].

Les courbes de la figure n°26 illustrent les différents cas de l'évolution du potentiel dans le temps. Cette évolution peut donner une indication sur l'évolution des phénomènes de Corrosion ou de passivation [45].

Courbe a : le potentiel augmente au cours du temps, c'est le cas d'une passivation, c'est-à-dire, formation d'une couche protectrice passivante.

Courbe b : le potentiel devient de plus en plus anodique, c'est le cas d'une attaque continue du métal.

Courbe c : le potentiel devient d'abord plus négatif puis tend vers des valeurs plus positives, C'est le cas d'une attaque suivie d'une passivation.

Courbe d : le potentiel devient d'abord plus noble puis tend vers des valeurs plus négatives.

Il s'agit d'un métal qui se passive mais la couche de passivation formée est instable : elle se détruit après un certain temps.

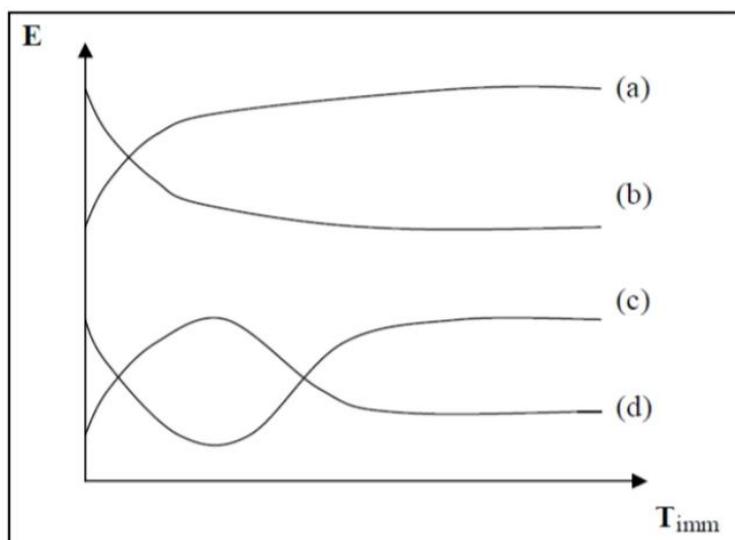


Figure n°26 : Evaluation du potentiel en fonction de temps d'immersion

IV.11.3. Courbe de polarisation potentiostatique $i = f(E)$

Les courbes intensité-potentiel (i - E) représentent l'évolution de l'intensité de courant de l'électrode de travail soumise à une différence de potentiel.

Cette courbe donne des informations sur la vitesse de la réaction électrochimique et sur les éventuelles modifications de la surface de l'électrode étudiée.

Nous imposons, grâce au potentiostat, une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et on mesure la densité de courant traversant l'électrode de travail et la contre électrode.

La courbe classiquement étudiée est le logarithme décimal de la densité de courant, $\text{Log}(i)$ exprimé en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ en fonction du potentiel appliqué E , exprimé en $\text{mV}/(\text{Ag}/\text{AgCl})$.

Le traitement des courbes de polarisation potentiodynamique permet d'obtenir un grand nombre de renseignements sur le comportement du métal plongé dans un réactif donné, en particulier, sa tendance à la passivation ou à la corrosion par piqûres [45].

IV.12. Méthode de détermination des vitesses de corrosion

Il y a deux méthodes électrochimiques peuvent être employées pour mesurer les vitesses de corrosion : la méthode des pentes de Tafel et la méthode de la résistance de polarisation.

1. Méthodes des droites de Tafel

Une des méthodes les plus couramment employées pour la détermination de la vitesse de Corrosion est l'extrapolation des droites de Tafel au potentiel de corrosion.

Il s'agit en fait d'une méthode d'extrapolation basée sur l'équation $i=f(E)$ de **Butler-Volmer**.

Si on représente la courbe de polarisation obtenue en coordonnées $\log i = f(E)$, (Figure n°27), l'intersection des droites anodique et cathodique, extrapolées au potentiel de corrosion, donne la densité de courant de corrosion i_{corr} (μA) [46].

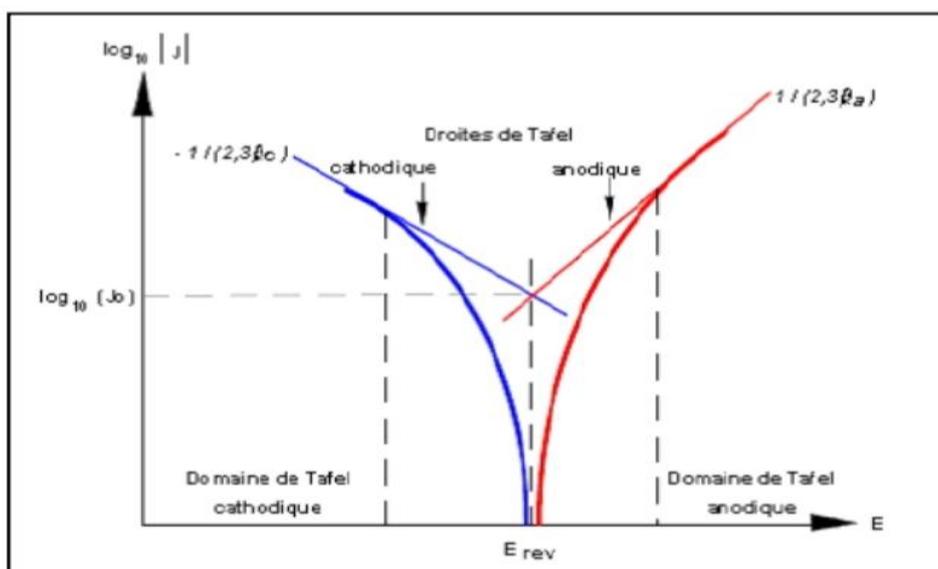


Figure n°27: Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel

partir de **la loi de Faraday** et en faisant l'hypothèse que les corrosions observées sont uniformes, il est alors possible de définir une relation permettant d'estimer la vitesse de corrosion:

$$V_{corr} = \frac{i_{corr} \cdot t \cdot M}{n \cdot F \cdot \rho}$$

Où :

M : La masse molaire du métal (g/mol).

ρ : La masse volumique du métal (g/cm³).

t : La durée de l'immersion du métal dans la solution (Seconde).

n: le nombre d'électrons échangés globalement dans la solution.

F: Le nombre de Faraday (96500 C/mol).

2. Méthode de la résistance de polarisation (dite de Stern et Geary)

C'est une autre technique de détermination de la vitesse de corrosion. La mesure de la résistance de polarisation consiste à faire un balayage de quelques millivolts autour du potentiel de corrosion et de déterminer le courant correspondant, elle est déterminée par la relation [47]:

$$R_p = \left(\frac{dE}{dI} \right)_i = 0$$

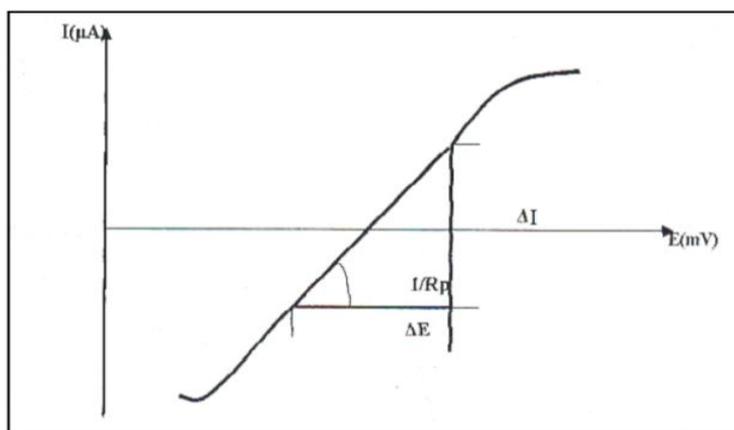


Figure n°28 : Technique de la mesure de la résistance de polarisation

connaissance des valeurs des coefficients de Tafel et la mesure de la résistance de polarisation permettent de déterminer la densité de courant de corrosion par la relation dite de Stern et Geary :

$$i_{\text{corr}} = \frac{1}{R_p} (\beta_a + \beta_c)$$

Les constantes β_a et β_c sont reliées aux pentes de Tafel ; β_a et β_c [V/unité de log décimal (i)] tels que :

$$\beta = \frac{\ln 10}{b} = \frac{2.30}{b}$$

De sorte que s'écrit aussi :

$$i_{\text{corr}} = \frac{1}{2.3} \cdot R_p \left(\frac{\beta_c \beta_a}{\beta_c + \beta_a} \right)$$

VI.13. Pouvoir protecteur des films formés

Quel que soit le type de mécanisme par lequel agit l'inhibiteur, le pouvoir protecteur de ce dernier caractérise le ralentissement de la corrosion, c'est-à-dire la diminution du courant de corrosion (ou de la vitesse de corrosion). Le pouvoir protecteur d'un inhibiteur s'exprime par l'équation [48] :

$$\text{Pouvoir protecteur (\%)} = \left[\frac{i_{\text{corr}} - i_{\text{corr inh}}}{i_{\text{corr}}} \right] \times 100$$

Où :

i_{corr} et $i_{\text{corr inh}}$ représente respectivement les courant de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteur.

IV.14. Formulations inhibitrices

Des formulations d'inhibiteurs ont été utilisées pour tester leur pouvoir protecteur, il s'agit du Phosphate tri sodique et du sulfite de sodium. Le choix de ces deux composés est justifié par le fait que ces produits sont utilisés comme inhibiteurs de corrosion dans les échangeurs de chaudières. Ces produits nous ont été fournis par la centrale CUII FERTIAL ANNABA.

a) Le phosphate de sodium ou phosphate tri-sodique

Le phosphate tri-sodique est un composé chimique de formule Na_3PO_4 . Lors de son utilisation dans l'eau chaude celui-ci cause une modification du potentiel de corrosion du métal, en forçant la surface du métal à entrer dans une phase passive. Ce produit est considéré comme inhibiteur inorganique (minéral), il nous a été fourni sous forme liquide avec une densité de 1,84g/mole, et une pureté de 98%.

b) sulfite de soude est appelé souvent piègeur d'oxygène, il peut être utilisé dans tous les types de chaudières. Sulfite de sodium de formule chimique Na_2SO_3 qui réagit directement avec l'oxygène et l'élimine. Ce produit est de nature inorganique, il nous a été fourni sous forme liquide incolore avec une solubilité complète dans l'eau et une pureté de 8% avec une densité de 0,84g/mole.

IV.15. Conditions des essais électrochimiques

Pour mener à bien les essais électrochimiques, nous avons fixé les conditions expérimentales

Comme suit :

Les courbes d'évolution du potentiel de corrosion à l'abandon en fonction du temps d'immersion sont effectuées à l'état stationnaire.

Les courbes $I = f(E)$ ont été réalisées dans l'eau déminéralisée sans et avec inhibiteur.

Les courbes de polarisation sont obtenues en mode potentiostatique avec une vitesse de balayage de 10 mV/min.

La surface de l'électrode de travail de l'acier au carbone 15 égale à 1 cm² et avant chaque essai, elle doit être polie jusqu'au grade 1200.

L'électrode de référence doit être le plus proche possible de la surface de l'échantillon afin de réduire au maximum l'effet de la résistance de l'électrolyte.

La solution doit posséder une composition déterminée invariable au cours de l'essai.

IV.16. Caractérisation électrochimique

Pour comprendre le comportement électrochimique de l'acier au carbone 15 dans l'eau déminéralisée, avec et sans inhibiteur, nous avons d'abord suivi le potentiel libre en fonction du temps pour chaque condition. Ensuite, pour compléter et valider ces premiers résultats, des mesures de polarisation et de résistance de polarisation ont été effectuées

IV.17. Effet du Phosphate tri-sodique (Na₃PO₄) sur le comportement de l'acier au carbone 15 dans l'eau déminéralisée

IV.17.1. Évolution du potentiel libre en fonction du temps

La Figure n°29 présente l'évolution du potentiel de corrosion (E_{corr}) de l'acier au carbone 15 immergé dans l'eau déminéralisée. Cette évolution est observée pour différentes concentrations de phosphate tri-sodique.

Les données ont été comparées à une courbe de référence obtenue sans l'ajout de l'inhibiteur :

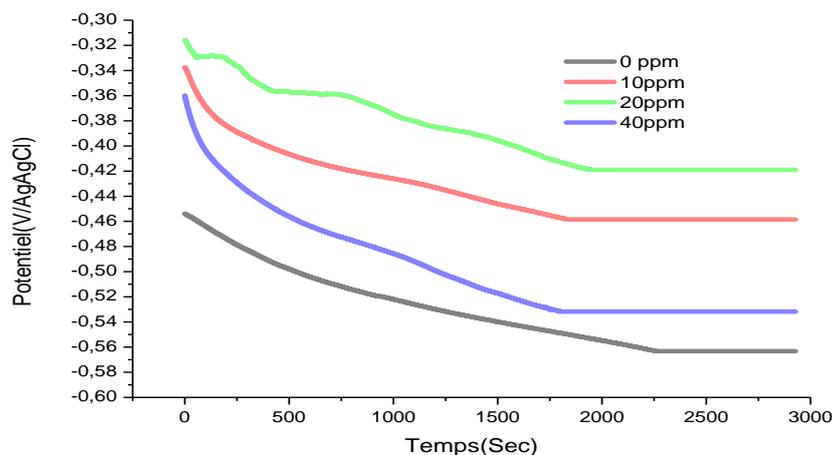


Figure n°29 : Évolution du potentiel libre de l'acier 15 immergé dans l'eau déminéralisée à différentes concentrations de Na₃PO₄

Le tableau n°9 représente les résultats obtenus du potentiel de corrosion d'électrode de travail dans l'eau déminéralisée en fonction de différentes concentrations en phosphate trisodique à une température ambiante.

Tableau n°9 : Potentiel de corrosion (abandon) d'électrode de travail dans l'eau déminéralisée en fonction de différentes concentrations en phosphate trisodique

Concentration de phosphate trisodique (ppm)	E _{corr} (V/Ag/AgCl)
0	-0.560
10	-0.410
20	-0.510
40	-0.520

Grâce à Cette étude nous avons pu identifier les points suivants :

-Le potentiel de corrosion d'électrode de travail de l'acier 15 dans l'eau minéralisée est égal à 0.560 V/Ag/AgCl.

-le potentiel de corrosion est fortement influencé par l'ajout phosphate trisodique.

-Plus la concentration d'inhibiteur est importante, plus le potentiel de corrosion E_{corr} s'élève ce qui démontre que l'inhibiteur (phosphate tri sodique) a un comportement anodique par rapport au référence (électrolyte sans inhibiteur) c'est-à-dire le potentiel tend vers des valeurs plus positives donc il s'anoblit donc l'évolution du potentiel libre, dans ce cas s'explique par la formation d'une couche protectrice.

IV.17.2. Courbe de polarisation

Afin d'étudier le mode d'action du phosphate tri-sodique (Na_3PO_4) sur la corrosion de l'acier au carbone 15, des courbes de polarisation ont été tracées après 1heure d'immersion en solution avec et sans inhibiteur. Ces courbes, présentées dans la figure n°30.

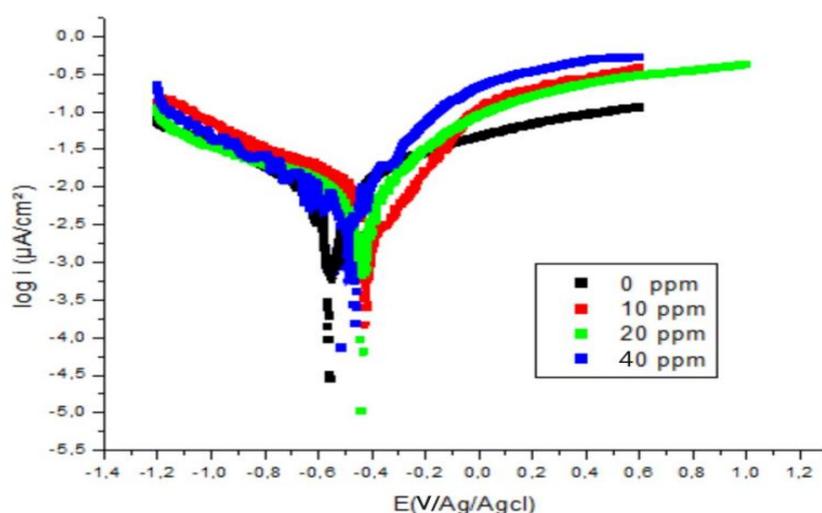


Figure n°30 : Courbes de polarisation $\log i = f(E)$ de l'acier au carbone 15 dans l'eau déminéralisée à différentes concentrations de Na_3PO_4 .

Les courbes de polarisation révèlent les observations suivantes:

En présence d'un inhibiteur ajouté au électrolyte , le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus positives (plus nobles) et le courant partiel anodique diminue jusqu'à une concentration optimale de phosphate tri sodique.

Même si les courbes de polarisation cathodique obtenues avec et sans inhibiteur semblent identiques, cela ne signifie pas nécessairement que l'inhibiteur n'a aucun effet.

Le phosphate tri-sodique (Na_3PO_4) agit comme un inhibiteur de corrosion le plus efficace à une concentration de 20ppm, atteignant un taux d'inhibition remarquable de 61.58% .

En effet, des concentrations plus élevées de Na_3PO_4 entraînent un décalage négatif du potentiel de corrosion et une baisse de la résistance de polarisation, favorisant ainsi le processus de corrosion.

Tableau n°10: Résultats des essais électrochimiques de l'acier au carbone 15 dans l'eau déminéralisée à différents concentrations de Na_3PO_4

Concentration de Na_3PO_4	E_{corr} [mV/Ag/Agcl]	I_{corr} [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	Vitesse de corr [mm/an]	β_a [mV]	β_c [mV]	R_p [Ohm]	Pouvoir protecteur [%]
0ppm	-564.308	3.782	1.72814	328.7	310.0	10614	-
10ppm	-494.713	3.154	1.44118	211.7	482.0	11096	16.60
20ppm	-381.239	1.453	0.66393	487.2	188.9	28737	61.58
40ppm	-422.722	2.957	1.35116	169.3	289.1	12229	21.81

IV.18. Influence de sulfite de sodium (Na_2SO_3) sur le comportement de l'acier au carbone 15 dans l'eau déminéralisée

IV.18.1. Evaluation du potentiel libre en fonction du temps

La figure n°31 montre les variations du potentiel de l'acier au carbone 15 dans l'eau déminéralisée dans un temps presque 1 heure d'immersion, pour différentes concentrations de sulfite de sodium (10,20,40). Ces courbes sont comparées à une courbe de référence obtenue sans aucun inhibiteur.

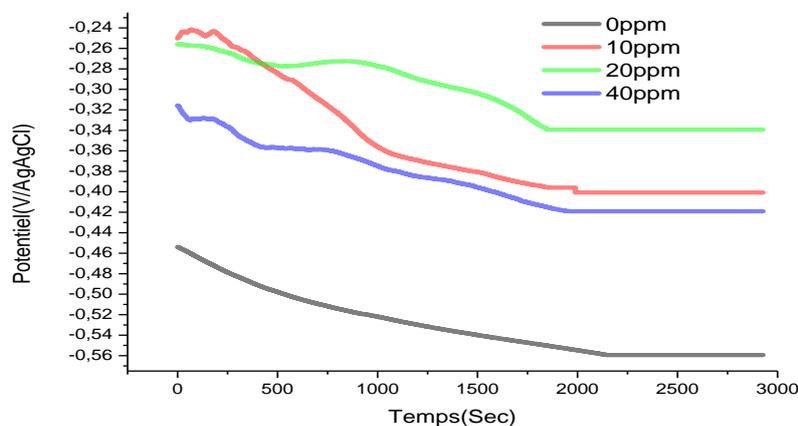


Figure n°31 : Évolution du potentiel libre de l'acier au carbone 15 immergé dans l'eau déminéralisée à différentes concentrations Na_2SO_3

Le tableau n°11 représente les résultats obtenus du potentiel de corrosion d'électrode de travail dans l'eau déminéralisée en fonction de différentes concentrations en sulfite de sodium à une température ambiante.

Tableau n°11 : Potentiel de corrosion (abandon) d'électrode de travail dans l'eau déminéralisée en fonction de différentes concentrations en sulfite de sodium

Concentration de sulfite de sodium (ppm)	E _{corr} (V/Ag/AgCl)
0	-0.560
10	-0.450
20	-0.410
40	-0.510

Même interprétation que cas d'injection de phosphate trisodique.

IV.18.2. Courbes de polarisation

L'influence de la concentration sulfite de sodium (Na_2SO_3) sur le comportement électrochimique du matériau a été évaluée par des courbes de polarisation. Les résultats obtenus pour différentes concentrations sont présentés dans la figure n°32, ainsi que dans le tableau n°12.

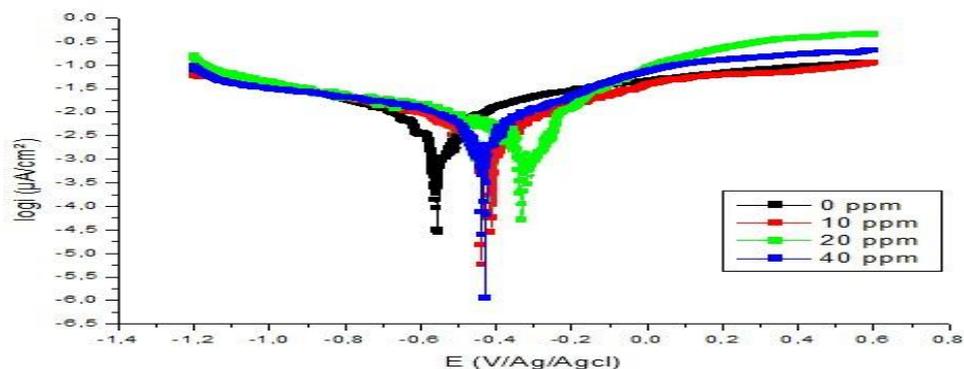


Figure n°32 : Courbes de polarisation $\log i = f(E)$ de l'acier au carbone 15 dans l'eau déminéralisée à différentes concentrations Na_2SO_3

Les courbes de polarisation révèlent les observations suivantes:

Le sulfite de sodium s'avère être un inhibiteur moins efficace sur la corrosion, comme démontrent les valeurs moins élevées des pouvoirs protecteurs obtenue dans le tableau 12, son efficacité optimale 48.49% est atteinte lorsqu'il est ajouté à une concentration de 20ppm.

L'ajout de l'inhibiteur déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles. Il est clair que l'inhibiteur agit principalement sur l'anode. C'est pourquoi on le classe comme un inhibiteur anodique.

Tableau n°12: Résultats des essais électrochimique de l'acier au carbone15 dans l'eau déminéralisée à différentes concentration de sulfite de sodium

Concentration de Na ₂ SO ₃	E _{corr} [mV/Ag/AgCl]	I _{corr} [μA]	Vitesse de corr [mm ann]	β _a [mv]	β _c [mv]	R _p [Ohm]	Pouvoir protecteur [%]
0ppm	-564.308	3.782	1.72814	328.7	310.0	10614	-
10ppm	-436.539	3.578	1.63942	396.2	393.4	11133	5.39
20ppm	-407.063	1.948	0.890114	208.6	240.1	18555	48,49
40ppm	-433.881	3.322	1.51795	265.9	291.3	12190	12.16

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'acier au carbone 15 est couramment utilisé dans la fabrication des tubes évaporateurs de chaudières. Ce pendant, sa sensibilité à la corrosion dans l'eau déminéralisée de mauvaise qualité pose un problème majeur. Cette étude vise à comparer l'efficacité inhibitrice du phosphate trisodique (Na_3PO_4) et de sulfite de sodium (Na_2SO_3) sur la corrosion de l'acier au carbone 15 dans l'eau déminéralisée.

Des tests électrochimiques stationnaires ont été réalisés pour étudier le comportement à la corrosion de l'acier au carbone 15 dans l'eau déminéralisée en présence et en absence d'inhibiteurs. L'effet de la concentration sur l'efficacité des inhibiteurs a également été étudié.

Corrosion de l'acier au carbone 15 en absence d'inhibiteur dans l'eau déminéralisée: L'acier au carbone 15 subit une attaque par corrosion continue dans l'eau déminéralisée, comme indiqué par le déplacement du potentiel libre vers des valeurs moins nobles.

Effet des inhibiteurs: Les deux inhibiteurs, le phosphate trisodique et sulfite de sodium, ont montré une efficacité inhibitrice moins significative. Le déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles et la diminution des densités de courant de corrosion.

Concentrations optimales: Les concentrations optimales des inhibiteurs ont été déterminées à 20ppm pour le phosphate trisodique et 20ppm pour sulfite de sodium.

Comparaison des inhibiteurs: le phosphate trisodique s'est avéré plus efficace que sulfite de sodium, avec une efficacité inhibitrice de 61,58% à 20ppm contre 48,49% à 20ppm.

Effet de l'augmentation de la concentration des inhibiteurs: il est important de respecter les concentration optimales d'inhibiteurs parce que des concentrations d'inhibiteurs supérieures aux valeurs optimales ont entraîné un effet inverse, augmentant la vitesse de corrosion.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

LISTE DES REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] : C. Menjeaud, M. Pontié, and M. Rumeau, Mécanismes de transfert en osmose inverse, Entropie, vol. 29, no. 179, pp. 13–29, 1993.
- [2] : K. Wucherpennig, Possibilités d'utilisation de processus membranaires dans l'industrie des boissons (osmose inverse, ultrafiltration, électrodialyse), Bulletin, 1980.
- [3] : Hamadi, L. (2020). Application des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers en milieux agressifs (these de doctorat). Université de batna 2 – mostefa ben boulaïd.
- [4] : Oulabbas, A. (2019). Effets des inhibiteurs verts sur la corrosion des aciers ordinaires dans deux milieux acides (thèse de doctorat). Université badji mokhtar-annaba.
- [5] : Tadjine H. Phénomène d'entartrage et influence de quelques paramètres sur le rendement de distillat (multi flash) FERTIAL-ANNABA. Mémoire de master génie chimique, Département de Génie des procédés. Université Badji Mokhtar, Annaba, 2013.
- [6] : Hamdi A. Conditionnement de l'eau de chaudière BAB-COCK. Mémoire de master génie chimique, Département de Génie des procédés. Université Badji Mokhtar, Annaba, 2014.
- [7] : Goncalves, A. Mémoire d'ingénieur. « Développement d'un système de combustion pour les résidus forestiers », université du Québec, 2010.
- [8] : Moussa, R. Mémoire de master en énergie et génie des procédés industriels. « Amélioration du fonctionnement par une revue de l'exploitation des chaudières de la SN-SOSUCO » Institut international d'ingénierie de l'eau et de l'environnement, Burkina Faso, juin 2012.
- [9] : Boufelfel M" Étude préventive sur la corrosion des chaudières au niveau du complexe RA1K" mémoire Master, Département génie des procédés, Université 8 Mai 1945 Guelma.
- [10] : N. Lokchiri, Étude analytique et statistiques de l'eau d'alimentation et de l'eau de Chaudière du GL1K de SKIKDA, Mémoire de master génie de l'environnement, Département de Génie des procédés. Université Badji Mokhtar, Annaba, 2016.
- [11] : Bounab W. Houtia M. Mémoire de master en génie des procédés. « Étude préventive sur la corrosion et Disfonctionnement des chaudières au niveau de la raffinerie d'Adrar » Université d'Adrar, 2020.
- [12] : A. RIOU et J.P. DEPAUW- différents types des chaudières industrielles- Technique de l'Ingénieur- génie énergétique, 1990.

- [13] : J.J. Baron-chaudière- Technique de l'ingénieur. EDISTA,1948
- [14] : Christophe Alleau, 13-9-2009, extrait « chaudières à vapeur à combustible ».
- [15] : [Guilcher 1923] : historique et classification des chaudières. Télécharger depuis <http://www.wreck.fr/guilcher.htm>.
- [16] : ADJERCI A, BENZAIDA. et DJEDID A. Suivre d'une chaîne de traitement de l'eau de mer de la centrale utilité II.Mémoire MASTER, Département chimie,Université Badji Mokhtar-Annaba,2007.
- [17] : Dégremont-centrale et utilité II-manuel d'entretien et de conduite, 1984.
- [18] : Fertial. Annaba. Cite Official. Produit SSP. Disponible sur <https://www.fertial-dz.com/fiches/Fiche%20SSP.pdf> (10/06/2019).
- [19] : DIETER LANDOLT. Traité des matériaux, corrosion et chimie de surface des métaux. Processus Polytechniques et Universitaires Romandes,Édition 1997.
- [20] : J. RODIER. « Analyse de l'eau, eaux naturelles, eaux résiduaire, eaux de mer : chimie physique –chimique, bactériologie », 7ème édition, 1987.
- [21] : J.J RAMEAU. « Corrosion dans les chaudières générateurs d'énergie thermique » 3ème école Magrébine de corrosion 'KENITA', mars, 1995.
- [22] : H. UHLIG. « Corrosion et protection » Édition DUNOD, 1970.
- [23] : MEHDI A. Mémoire de master « L'influence du milieu et la qualité d'eau sur le comportement Electrochimique de deux nuances d'acier au carbone » Université de Skikda, 2018.
- [24] : M. RAOULT. « La vapeur-mode d'emploi, réseaux thermique et équipements sous pression » Edition Parisienne, 2003.
- [25] : J. J. LAMOUREUX. « Précis de corrosion ». Édition Masson, 1994.
- [26]: « Nace glossary of corrosion terms, materials protection », 1965, Vol 4, n° 1, pp 79-80.
- [27] : J.M.GODINEZ.ALVAREZ, J.L.MORA.MENDOZA, E.RODRIGUEZ., « Inhibition of ferrous metal corrosion by carboxylates » Institut mexicain du pétrole, Nace international,

corrosion2004, paper n° 04412, Houston, TX , 2004.

[28] : F.MANSFELD, M.W. KENDY, W.J.LORENZ, “Corrosion inhibition in neutral aerated media.” J.electrochem. Soc, Vol 132, n°2, 1985, pp 290-296.

[29] : D. LANDOLT, « Traité des matériaux, corrosion et chimie des surfaces des matériaux », Ed.Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993, pp188-200.ISBN2-88074-2455.

[30] : CEFRACOR. Matériaux métalliques : phénomènes de corrosion, cinquième partie : protection et lutte contre la corrosion, CEFRACOR 2001, PP.89-104, disponible sur [http:// www.cefracor.org/doc/cours-05/pdf](http://www.cefracor.org/doc/cours-05/pdf).

[31] : C .Rochaix , Électrochimie, «Électrochimie .thermodynamique –cinétique» Ed. NATHAN.

[32] : A.D.MERCER, Section 17, corrosion, Vol 2, corrosion control, 3rd Ed., By L.L.Shreir, butterWorth, 1994.

[33] : Revue de l’institut Algérien du Pétrole. « Chaudière industrielle » janv-juin, 2001.

[34] : Bjbablia R. Et Messikhi W. Étude et l’impact de la qualité d’eau de refroidissement du circuit semi-ouvert de la centrale utilité II. Mémoire de master, Département de génie des procédés, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2008.

[35] : Nemmouchi A. et Ghuouri M. Contrôle de la qualité de l’eau de chaudière BABCOCK de l’unité centrale utilité II FERTIAL-ANNABA. Mémoire de master, Département de génie des procédés, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2007.

[36] : J. PARISOT. « Conception et calcul des chaudières : foyer et circulation » Techniques de L’ingénieur, traité Génie énergétique.

[37] : Formation industrie Sonatrach, « chaudières industrielles » Institut National de Pétrole, école de Skikda, 2012.

[38] : J. LECONTE. « Tuyauteries –Protection contre la corrosion », Technique de l’ingénieur, Machines hydrauliques et thermiques.

[39] : Raymond Desjardins. « Le traitement des eaux » Édition de l’école Polytechnique de Montréal ,2ème Édition.

[40] : C. GOMELLA ; H. GUERREE « Le traitement des eaux publiques, industrielles et privées », Édition Eyrolles, 1978.

[41] : Manuel de formation « Les utilités vapeur, cours exploitation et production », 29-05-2007.

[42] : H. DJEDIAI. « Traitement et conditionnement des eaux de process », cours faculté de chimie, Université Mohamed Boudiaf – Oran, 2017.

[43] : A. DUPONT. « Hydraulique urbaine », édition Eyrolles 1981.

[44] : H.Mazille,G.Beranger, «Corrosion des Métaux et alliage, Mécanismes et Phénomènes», Paris:Lavoisier, ISBN2-7462-0466-5, Année2003.

[45] : E.L. Liening, « Electrochemical corrosion testing techniques, the theory and the practice, process industries corrosion », NACE, Houston, 1986.

[46] : L. JAUBERT, « Étude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés et inoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques », Thèse de doctorat, Université de Lyon, France, 2004.

[47] : S. BRIOUA, « Étude du comportement de l'acier au carbone X52 par la mesure de la résistance de polarisation, influence des paramètres expérimentaux », Mémoire de Magister, Université de Skikda, 2003.

[48] : F. Khoukhi, « Étude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (Eau, huile et gaz) », Mémoire de Magister, Université Mohamed Bouguerra, Boumerdes, Année 2008.

Annexe 1 : Méthodes analytique

DETERMINATION DE pH

1. Principe

Le pH de l'eau à analyser est déterminé à l'aide d'un pH mètre muni d'une électrode de verre étalonnée.

Il est mesuré par la méthode électrochimique NF T 90-008.

2. Le pH mètre

Cet appareil de mesure est constitué d'une électrode que l'on plonge dans la solution dont on veut connaître l'acidité ; son pH s'affiche alors sur l'écran du pH mètre.

L'électrode doit être bien rincée à l'eau distillée avant chaque mesure et l'appareil doit être régulièrement étalonné pour que ses mesures soient fiables.

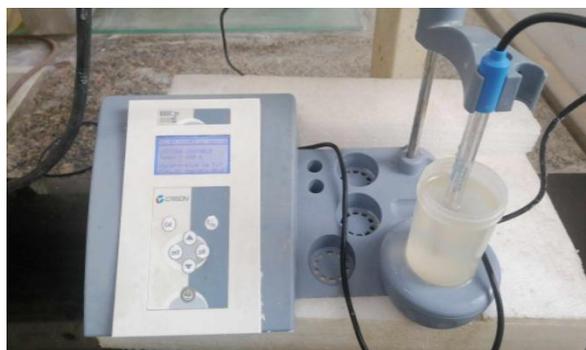


Figure n°33 : Appareil de pH

3. Expression des Résultats

Les résultats sont exprimés en unités de pH, à la température de 25° C.

DETERMINATION DE L'ALCALINITE

TA ET TAC

1. Principe

L'analyse est basée sur la neutralisation d'un certains volumes d'eau par un acide minéral dilué, en présence d'un indicateur coloré, l'analyse est réalisé par une méthode volumétrique selon la norme NF T90-036.

2. Réactifs

Acide nitrique : solution titrée à N/50.

Phénophtaléine.

Méthylorange.

3. Mode opératoire

Détermination de TA

1. On prélève 100 ml d'eau à analyser dans un erlenmeyer
2. On ajoute trois (03) gouttes de Phénolphtaléine
3. Une coloration rose doit alors se développer dans le cas contraire le TA est nul.
4. On verse ensuite lentement l'acide nitrique dans l'erlenmeyer à l'aide d'une burette graduée, en agitant constamment jusqu'à décoloration complète de la solution. Le pH est alors de l'ordre de 8,3
5. On lit directement sur la burette le TA exprimé en °F.



Figure n°34 : Dosage de TA

Détermination de TAC

1. On utilise l'échantillon traité précédemment, ou la prise d'essai primitif s'il n'y a pas eu de coloration.
2. On ajoute deux (02) à trois (03) gouttes de solution de méthylorange, on verse ou On continue à verser à l'aide de la burette le même acide, en agitant constamment, Jusqu'au virage du jaune au jaune orangé. Le pH est alors de l'ordre de 4,3.
3. On note le volume lu à la burette au moment du nouveau virage.



Figure n°35 : Dosage TAC

4. Experssion des résultats

V : volume d'acide en millilitres lu à la burette et exprime le TA en °F.

V' : volume d'acide en millilitres lu à la burette auquel on lui retranche 0,5 ml.

Par conséquent V'= 0,5 : exprime le TAC en °F.

Pour convertir, en suite, le TA et le TAC en milligrammes de CaCO₃ au litre, on a:

$$1^{\circ}\text{F} = 10 \text{ mg de CaCO}_2/1.$$

DÉTERMINATION DU TH

1. Principe

La détermination du TH est basée sur la formation de complexes entre les alcino - terreux et le sel disodique de l'acide éthylène diamine tétracétique (EDTA) en présence de noir ériochrome T en milieu tamponné. La dureté est mesurée par complexométrie selon la méthode titrimétrique NFT 90-003/24

2. Reactifs

Sel disodique de l'acide éthylène diamine tétracétique: solution à 0,02N.

Solution indicateur (noir ériochrome T à 0,25 g et alcool pour 100 ml de solution).

Tampon de solution (pH 10).

3. Mode Opérateur

1. On prélève 100 ml d'eau à analyser et 5 gouttes de l'indicateur coloré, dans le cas où la couleur est bleue, le TH est nul.
2. Si la couleur est violette, il faut titrer avec L'EDTA jusqu'à l'obtention d'une coloration bleu.
3. On lit le volume de l'EDTA dépensé, noté par V.



Figure n°36 : Dosage de TH

4. Expression des Résultats

V : volume de la solution d'EDTA lu à la burette et qui exprime le TH en °F.

Pour exprimer TH en milligrammes de CaCO₂ ; au litre, on a :

$$1^{\circ}\text{F} = 10 \text{ mg de CaCO}_2/\text{l.}$$

Détermination de la conductivité

1. Principe

La conductivité de l'eau à analyser est déterminée à l'aide d'un conductimètre équipé d'une électrode spécifique étalonnée.

2. le conductimètre

Cet appareil de mesure est constitué d'une électrode que l'on plonge dans la solution dont on veut connaître la salinité totale ; le résultat s'affiche sur l'écran du conductimètre. L'électrode doit être bien rincée à l'eau distillée avant chaque mesure et l'appareil doit être régulièrement étalonné pour que les mesures soit fiables.



Figure n°37 : Détermination de la conductivité

3. Expression des résultats

Les résultats sont exprimés en unités $\mu\text{s}/\text{cm}$ à la température de l'eau.

**Annexe 2 : Relevé d'analyses de l'eau
déminéralisée pendant 15 jours**

Tableau n°13 : Relevé des analyses de l'eau déminéralisé pendant 15 jours

Le temps	pH	TA [°F]	TAC [°F]	TH [°F]	Conductivité [μS/cm]
01	07	0,80	0,50	00	1,04
02	07	0,20	0,70	00	0,86
03	07	0,10	0,80	00	0,72
04	07	0,10	0,50	00	0,56
05	07	0,10	0,40	00	0,72
06	07	00	0,50	00	0,69
07	07	0,10	0,40	00	0,82
08	07	0,10	0,50	00	0,67
09	07	3,10	0,40	00	0,88
10	07	0,10	0,50	00	0,74
11	07	00	0,40	00	0,75
12	07	00	0,30	00	0,74
13	07	0,20	0,80	00	0,81
14	07	0,10	0,50	00	0,88
15	07	00	0,40	00	0,75