

# La corrosion en milieu pétrolier

Jean Kittel

## Résumé

La corrosion en milieu pétrolier est principalement liée à la présence de gaz acides (CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S) et d'acides organiques dans les gisements. Les eaux de production y présentent généralement des pH modérément acides avec des vitesses de corrosion potentiellement très importantes. Néanmoins, ces environnements sont également favorables à la précipitation de sels de fer, principalement carbonates ou sulfures, qui peuvent dans certains cas protéger de manière très efficace les surfaces métalliques. L'évaluation des risques de corrosion en service nécessite alors de traiter avec une égale importance les aspects purement électrochimiques de la corrosivité du milieu et le caractère protecteur ou non des dépôts.

## Mots-clés

Corrosion, électrochimie, CO<sub>2</sub>, dépôt.

## Abstract

### Corrosion in oil and gas production

Corrosion in oil and gas production is mainly associated with acid gases (CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S) and organic acids. Although the pH of production water is usually weakly acid, corrosion rates as high as several mm/years are easily encountered. However, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S are also prone to precipitation of iron carbonate and iron sulfide, which may result in the build-up of highly protective corrosion scale. In order to accurately predict corrosion risks in service, equal importance must be given to electrochemical aspects (solution corrosiveness) and stability and protectiveness of corrosion scale.

## Keywords

Corrosion, electrochemistry, CO<sub>2</sub>, deposit.

Les milieux aqueux corrosifs rencontrés dans la production d'huile et de gaz peuvent être extrêmement complexes et variés. Il est néanmoins possible de dégager quelques caractéristiques principales dans leur composition : une salinité variable, entre quelques mg/L dans les eaux de condensation et jusqu'à plusieurs centaines de g/L dans les eaux de gisement ; un pH moyennement acide à proche de la neutralité, contrôlé par la présence de gaz acides dissous (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S), d'acides organiques (acide acétique), ainsi que par les sels dissous pouvant tamponner le milieu (carbonates et sulfures de fer, carbonates de calcium...) ; une teneur nulle en oxygène dissous.

Le raccourci courant qui consiste à assimiler la corrosion en milieu pétrolier à la corrosion par le CO<sub>2</sub> ne doit donc surtout pas faire oublier l'impact considérable que peuvent avoir les autres éléments présents dans le milieu, et qui peuvent aussi bien jouer sur le pouvoir corrosif « électrochimique » global que sur la protectivité des dépôts de corrosion et l'émergence de conditions favorables à un développement local de zones de corrosion active. Pour l'application industrielle, la corrosion localisée représente le risque principal.

La plupart des modèles de prédiction des risques de corrosion utilisés dans l'industrie pétrolière et gazière intègrent ainsi ces deux aspects fondamentaux : une évaluation de la corrosivité potentielle du milieu corrosif, qui correspond en pratique à la corrosion du métal exempt de dépôts de corrosion ; et une évaluation des possibilités de maintenir des zones localisées de corrosion active adjacentes à des zones protégées ou se corrodant moins vite, fortement influencées par les dépôts de corrosion et le couplage entre électrochimie sous dépôt, précipitation et transport des espèces réactives. Il est important de bien définir à ce stade le niveau de précision attendu pour ce type de modèle par l'utilisateur industriel [1]. Dans la très grande majorité des cas, la prédiction d'un risque de corrosion inférieur à un seuil de 0,1 mm/an ou au contraire supérieur à 1 mm/an est une information suffisante : dans le premier cas, la corrosion est considérée comme négligeable et l'emploi de nuances d'acier faiblement allié est possible sans précautions particulières ; dans le second cas, il est obligatoire de prévoir des mesures telles que l'ajout d'inhibiteurs ou l'utilisation d'alliages résistant à la corrosion.

Cet article vise ainsi à traiter avec la même importance ces deux aspects fondamentaux de la corrosion pétrolière, qui peuvent sans doute être transposés à la grande majorité des corrosion industrielles : le côté purement électrochimique, qui donne une indication de la corrosivité potentielle du milieu ; et la protectivité (ou absence de) des dépôts formés par précipitation des produits de corrosion,

qui contrôle à la fois la vitesse globale de corrosion et son caractère éventuellement localisé. Depuis leur introduction dans le modèle Cormed développé par Elf sur la base des travaux de thèse de M. Bonis [2], ces principes sont maintenant repris par un grand nombre de modèles prédictifs de corrosion pétrolière.

## Électrochimie des solutions pétrolières

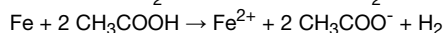
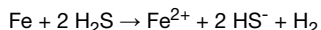
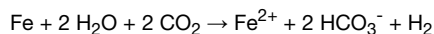
Comme indiqué en introduction, les modèles de prédiction des risques de corrosion en milieu industriel n'ont pas besoin d'une grande précision numérique, mais simplement d'établir avec un degré de confiance raisonnable l'ordre de grandeur de la corrosivité potentielle. Sur le plan chimique, la connaissance précise de la composition du milieu, notamment les concentrations en acides faibles et leurs anions (acide carbonique, acétique...) ainsi qu'en sels dissous (NaCl, CaCO<sub>3</sub>, etc.), est un pré-requis indispensable pour une prédiction fiable du pH *in situ*. Dans ces solutions d'acide faible à pH modéré (4-6), il est bien connu que le pouvoir oxydant est généralement plus élevé que dans les solutions diluées d'acide fort de même pH. Cette contribution supplémentaire, qui a fait l'objet de très nombreux travaux, s'explique par une participation de l'acide faible au transport d'acidité vers la surface métallique, suivie par une production locale de proton avec la dissociation du CO<sub>2</sub> (effet tampon) [2-8]. Les seules réactions électrochimiques à considérer pour évaluer la corrosivité potentielle d'une solution aqueuse contenant du CO<sub>2</sub> dissous sont donc la réduction du proton et l'oxydation du fer. Les expressions de cinétique électrochimique utilisées pour décrire ces deux réactions sont généralement de la forme très classique :

$$J = F \times k \times 10^{\left(\frac{E - E_{rev}}{b}\right)}$$

Même si les valeurs des constantes cinétiques peuvent varier d'un auteur à l'autre, les ordres de grandeur sont toujours assez similaires, ce qui est bien suffisant pour l'objectif industriel visé. L'intégration plus complète qui tient compte également des processus de diffusion ainsi que de l'ensemble des cinétiques chimiques est décrite dans le détail dans de nombreux articles aisément accessibles [4-5, 9-10]. À titre d'illustration, la vitesse de corrosion de l'acier à température ambiante dans une eau classique sous 1 bar de CO<sub>2</sub> est de l'ordre de 1 mm/an.

Les processus réactionnels pour H<sub>2</sub>S et l'acide acétique peuvent se traiter de manière similaire, même s'il semble que H<sub>2</sub>S puisse avoir

une activité électrochimique propre en subissant une réduction directe [11-12], alors que l'acide acétique n'intervient qu'à travers un effet tampon similaire au  $\text{CO}_2$  [13]. Pour ces trois acides majoritaires en production pétrolière, les bilans des processus de corrosion peuvent donc s'écrire :



Cet apparent parallélisme réactionnel masque néanmoins une différence fondamentale : dans les deux premiers cas, les produits de la réaction sont l'anion et le cation d'un sel précipitable (respectivement  $\text{FeCO}_3$  et  $\text{FeS}$ ), alors que dans le troisième, l'acétate de fer reste parfaitement soluble. Il s'en suit que les mécanismes de formation de dépôts de corrosion sont fondamentalement différents selon la nature de l'acide faible ou en présence de mélanges d'acides. Or l'évolution de la corrosion aux échelles de temps intéressantes pour les applications industrielles est nécessairement sous influence de ces dépôts. Une étude fortement couplée entre électrochimie, précipitation, diffusion et cinétique chimique est alors nécessaire.

## Protectivité des dépôts et corrosion localisée

L'effet des dépôts de corrosion gouverne le passage entre la corrosivité potentielle, issue des calculs ou mesures électrochimiques sur métal nu, et la corrosivité vraie, correspondant à l'état stationnaire atteint dans les conditions industrielles, et qui correspond très souvent au métal recouvert par des dépôts hétérogènes de produits de corrosion. Deux questions principales doivent alors être traitées : est-ce que la formation des dépôts de corrosion conduit à diminuer la vitesse de corrosion vraie par rapport à la corrosivité potentielle ? Et est-ce que des conditions favorables à une localisation de la corrosion sont possibles ?

Répondre à ces questions nécessite de bien comprendre les interactions fines entre le dépôt, le transport des espèces vers et depuis la surface du métal, ainsi que les réactions électrochimiques. Le très grand nombre de paramètres qui gouvernent le mode de formation des dépôts et leurs propriétés rendent les études de laboratoire quasi systématiquement incapables de représenter de manière contrôlée les conditions réelles en service. Pour la corrosion en milieu pétrolier, trois cas de figure principaux peuvent être distingués.

### Cas du $\text{CO}_2$ pur : dépôt protecteur insoluble cationique

La réaction cathodique en surface du métal est alimentée par diffusion de l'oxydant à travers le dépôt. L'espèce majoritaire à considérer est le  $\text{CO}_2$ , dont la concentration est très supérieure à celle du proton  $\text{H}^+$ . La réaction de corrosion a donc comme produits l'ion ferreux et l'ion bicarbonate, dont les concentrations augmentent rapidement en fond de porosité à proximité de la surface du métal. Ceci conduit à une alcalinisation de la solution et donc à une diminution de la vitesse de corrosion. Ainsi, dès que le produit de solubilité du carbonate de fer est dépassé, la précipitation se produit là où la sursaturation est la plus élevée, soit à proximité immédiate de la surface, diminuant encore la vitesse de corrosion. L'état stationnaire du système correspond alors à un équilibre entre précipitation, corrosion, diffusion et pH local, qui est contrôlé principalement par la difficulté d'évacuer le fer dissous. Ce type de dépôt, formé en présence d'un seul acide faible dont le sel est précipitable, est communément désigné comme dépôt insoluble cationique (IC) et présente toujours un caractère protecteur [14-16].

### Cas d'un mélange de $\text{CO}_2$ et d'acide acétique majoritaire : dépôt non protecteur insoluble anionique

Dans cette situation, le transport d'acidité vers la surface est assuré non plus par le seul acide carbonique, mais aussi par l'acide acétique. Les produits de la réaction de corrosion sont alors les cations  $\text{Fe}^{2+}$ , ainsi que les anions  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . Dans le cas de figure le plus défavorable où l'acide acétique est prépondérant,

la concentration en ions  $\text{HCO}_3^-$  en surface du métal et à travers tout le dépôt peut rester trop faible pour atteindre la sursaturation. La précipitation ne peut alors se produire qu'en surface extérieure du dépôt, lorsque le flux sortant de  $\text{Fe}^{2+}$  rencontre les ions bicarbonate de la solution. Ce type de dépôt, contrôlé par la disponibilité de l'anion précipitable (ici l'ion bicarbonate), est donc désigné comme insoluble anionique. Il peut conduire à un aspect foisonnant et est généralement totalement non protecteur.

### Conditions favorables à l'établissement d'une corrosion localisée

Les conditions de service dans les unités de production de pétrole et de gaz conduisent avec une probabilité certaine à la formation de zones de réactivités électrochimiques distinctes, par exemple en cas d'arrachement local du dépôt. Il est dès lors indispensable de réexaminer les cas précédents en considérant l'existence de zones anodiques et cathodiques distinctes, et les conséquences sur le maintien ou non du caractère protecteur des dépôts. Seul le cas des dépôts insolubles cationiques est traité ici.

Dans les zones cathodiques, les réactions de réduction conduisent à augmenter le pH et la concentration en ions bicarbonate. La conséquence directe est de diminuer la solubilité du fer dissous, et donc d'augmenter la protectivité du dépôt par rapport au cas de la corrosion uniforme traité précédemment. Dans les zones anodiques, l'oxydation du métal conduit à un enrichissement local en ions  $\text{Fe}^{2+}$ , mais il n'y a cette fois plus de production locale associée d'ions bicarbonate (ces phénomènes étant déplacés dans les zones cathodiques). La solubilité du fer augmente par rapport au cas de la corrosion sous dépôt uniforme, et le dépôt devient donc moins protecteur.

Le maintien ou au contraire la disparition spontanée de la corrosion localisée dépend alors de l'écart entre le gain de protectivité du dépôt dans les zones cathodiques et la diminution de protectivité dans les zones anodiques. Dans le cas de mélanges de  $\text{CO}_2$  et d'acide acétique, la balance penchera d'autant plus vers une stabilisation de la corrosion localisée que la teneur en acide acétique sera élevée. Cet effet permet ainsi d'expliquer les règles empiriques établies par l'API (American Petroleum Institute) dans les années 1950, qui indiquaient une augmentation forte du risque de corrosion au-delà d'une concentration en acide acétique de l'ordre de la millimole [17].

## Références

- [1] Bonis M.R., Crolet J.L., *Corrosion 1989*, paper 466, NACE International, 1989.
- [2] Bonis M.R., *Thèse de l'INSA de Lyon*, 1982.
- [3] de Waard C., Milliams D.E., *Corrosion*, 1975, 31(5), p. 177.
- [4] Nestic S., Pots B.F.M., Postlethwaite J., Thevenot N., *Journal of Corrosion Science and Engineering*, 1995, 1, paper 3.
- [5] Nestic S., Postlethwaite J., Olsen S., *Corrosion*, 1996, 52(4), p. 280.
- [6] Schmitt G., Rothman B., *Werkstoffe und Korrosion*, 1977, 28(12), p. 816.
- [7] Remita E., Tribollet B., Sutter E., Vivier V., Ropital F., Kittel J., *Corros. Sci.*, 2008, 50, p. 1433.
- [8] Tran T., Brown B., Nestic S., *Corrosion 2015*, paper 5671, NACE International, 2015.
- [9] Lee K.L.J., *PhD Thesis of Ohio University*, Athens (Ohio, USA), 2004.
- [10] Remita E., *Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie Paris 6*, 2007.
- [11] Kittel J., Ropital F., Grosjean F., Sutter E.M.M., Tribollet B., *Corros. Sci.*, 2013, 66, p. 324.
- [12] Zheng Y., Brown B., Nestic S., *Corrosion*, 2014, 70, p. 351.
- [13] Tran T., Brown B., Nestic S., Tribollet B., *Corrosion*, 2014, 70, p. 223.
- [14] Crolet J.L., *Métaux Corrosion Industrie*, 1988, 63, p. 279.
- [15] Crolet J.L., *Métaux Corrosion Industrie*, 1989, 64, p. 91.
- [16] Crolet J.L., Béranger G., *Techniques de l'Ingénieur*, 1998, article M150.
- [17] Crolet J.L., Bonis M.R., *Corrosion*, 2010, paper 363, NACE International, 2010.



**Jean Kittel**

est ingénieur de recherche chez IFP Énergies nouvelles\*.

\* IFPEN, Rond-point de l'Échangeur de Solaize, BP 3, F-69360 Solaize.  
Courriel : Jean.kittel@ifpen.fr