

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Génie Chimique

Présenté par :

ZOUANI Amina

**Les inhibiteurs de corrosion dans les
circuits de refroidissement**

Encadré par:

Pr. Rachid Issaadi

Dr. Houria Hamitouche

Septembre 2020

Les inhibiteurs de corrosion dans les circuits de refroidissement

Remerciements

Je voudrais dans un premier temps, adresser mes plus vifs remerciements à mes encadreurs Professeur Rachid Issaadi et Docteur Houria Hamitouche pour leurs conseils et orientations durant toute l'année universitaire et qui m'ont été utiles pour l'élaboration de ce mémoire de fin d'études.

Mes remerciements vont aussi à l'ensemble des professeurs pour leur partage de connaissances pendant ces deux années de master.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Boubekker Bouhenniche coordonnateur exploitation, pour m'avoir proposé ce sujet.

J'ai eu un grand plaisir de travailler au sein de la centrale électrique SNC Lavalin de Hadjret Ennous dans laquelle j'ai eu une expérience qui m'a été très honorable durant une brève période certes mais très bénéfique. Cela grâce à mon tuteur Ghazel Mourad, Chimiste industriel au laboratoire des analyses de la centrale qui m'a accordé sa confiance. Je tiens à exprimer toute ma gratitude et ma profonde reconnaissance envers lui.

J'adresse une pensée spéciale à mes très chère parents dont leurs prières et leur amour m'accompagnent toujours. Mes pensées iront vers mes chères sœurs et mes chers frères qui m'ont toujours encouragé et aidé à bien poursuivre mes études jusqu'à aujourd'hui.

Je dédie ce mémoire à toute ma famille, à tous ceux qui m'ont aidé à l'accomplir et qui m'ont fait évoluer personnellement que professionnellement, de près comme de loin.

Résumé

Plusieurs méthodes sont appliquées pour lutter contre la corrosion des circuits de refroidissement, ce phénomène nuisible qui est un problème industriel important, non seulement il engendre des dégâts irréversibles, il détruit le matériau et il influe négativement sur le bon fonctionnement de toute l'industrie en impliquant des coûts exorbitants. La méthode d'inhibition qui vise le milieu du matériau est la plus utilisée. Cette méthode a l'avantage d'être simple, efficace, faisable et moins coûteuse mais malheureusement toxique. La majorité des inhibiteurs utilisés sont synthétiques et leur composition chimique dangereuse lorsqu'ils sont rejetés dans l'environnement d'où leur limitation dans leur utilisation en tant qu'un inhibiteur de corrosion. Les recherches durant ces dernières années se sont orientées sur une alternative qui respecte l'environnement en utilisant des inhibiteurs, à base de plantes disponibles et un effet toxique nul. Notre travail de synthèse bibliographique est axé sur quelques inhibiteurs verts proposés et étudiés par un certain nombre de chercheurs en vu d'être utilisés en tant d'inhibiteurs de corrosion dans les circuits de refroidissement.

ملخص

يتم تطبيق عدة طرق لمكافحة تآكل دوائر التبريد ، وهذه الظاهرة الضارة التي تعتبر مشكلة صناعية مهمة ، فهي لا تولد فقط أضراراً لا رجعة فيها ، بل تدمر المادة وتؤثر سلباً على حسن سير الصناعة بأكملها في تطوي على تكاليف باهظة. طريقة التنشيط التي تستهدف منتصف المادة هي الأكثر استخداماً. تتميز هذه الطريقة بكونها بسيطة وفعالة وممكنة وأقل تكلفة ، ولكنها سامة للأسف. غالبية المثبطات المستخدمة عبارة عن مواد تركيبية ويكون تركيبها الكيميائي خطيراً عند إطلاقها في البيئة ومن ثم تقييد استخدامها كمثبط للتآكل. ركزت الأبحاث في السنوات الأخيرة على بديل يحترم البيئة باستخدام مثبطات ، والأعشاب المتاحة ، وعدم وجود تأثير سام. يركز عملنا في التوليف الببليوغرافي على عدد قليل من المثبطات الخضراء التي اقترحها ودرسها عدد من الباحثين بهدف استخدامها كمثبطات للتآكل في دوائر التبريد.

Abstract

Several methods are applied to fight against corrosion of cooling circuits, this harmful phenomenon which is an important industrial problem, not only it generates irreversible damage, it destroys the material and it negatively influences the good functioning of the whole industry in involving exorbitant costs. The inhibition method which targets the middle of the material is the most used. This method has the advantage of being simple, effective, feasible and less expensive, but unfortunately toxic. The majority of the inhibitors used are synthetic and their chemical composition hazardous when released into the environment hence their limitation in their use as a corrosion inhibitor. Research in recent years has focused on an alternative that respects the environment using inhibitors, herbal available and zero toxic effect. Our bibliographic synthesis work focuses on a few green inhibitors proposed and studied by a number of researchers with a view to being used as corrosion inhibitors in cooling circuits.

Table des matières

Remerciements	
Résumé	
Table des matières	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction.....	1
CHAPITRE I LE PROBLÈME DE CORROSION DANS LES CIRCUITS DE REFROIDISSEMENT.....	3
1. Généralités.....	3
2. Présentation de la Centrale électrique de Hadjret En Nous.....	3
2.1. Emplacement.....	3
2.1.1. SNC Lavalin Mondial.....	4
2.1.2. SNC Lavalin O&M.....	4
2.1.3. SNC Lavalin O&M Algérie.....	4
2.2. Description et Données techniques de la centrale.....	4
2.2.1. Analyse des circuits de refroidissement de la centrale.....	5
2.2.1.1.L'Inhibiteur de corrosion utilisé dans les circuits de refroidissement.....	5
3. Présentation générale des circuits de refroidissement.....	6
3.1. Domaines d'utilisation des circuits de refroidissement.....	7
3.2. Différents modes des circuits de refroidissement.....	8
3.2.1. Refroidissement à circuit ouvert.....	8
3.2.2. Refroidissement à circuit fermé.....	9
3.2.3. Refroidissement à circuit semi ouvert.....	9
4. Problèmes rencontrés dans les circuits de refroidissement.....	10
4.1. L'entartrage.....	10
4.2. L'encrassement biologique des circuits.....	10
4.3. La corrosion des circuits.....	10
4.3.1. Inconvénients dus à la corrosion des circuits de refroidissement.....	11
4.3.2. Principales causes de la corrosion des circuits de refroidissement.....	12
4.3.3. Définition de la corrosion.....	14

4.3.3.1.Types de corrosion.....	14
4.3.4. Processus de corrosion.....	16
4.3.5. Les facteurs de la corrosion.....	17
5. La lutte contre la corrosion.....	18
5.1. Généralités.....	18
5.2. Différentes méthodes de lutte contre la corrosion.....	20
5.2.1. Utilisation de revêtements.....	21
5.2.1.1. Revêtements métalliques.....	21
5.2.1.2. Les revêtements organiques.....	22
5.2.1.3. Les revêtements inorganiques.....	22
5.2.2. Protection électrochimique.....	22
5.2.3. Ajout d'inhibiteurs aux circuits de refroidissement.....	23

CHAPITRE II LA MÉTHODE D'INHIBITION ET ALTERNATIVE DES INHIBITEURS VERTS.....24

1. Généralités.....	24
2. Définition d'un inhibiteur	24
3. Fonctions Essentiels.....	25
4. Mode d'action d'un inhibiteur.....	25
5. Domaines d'emploi des inhibiteurs de corrosion.....	25
5.1. Inhibiteurs de corrosion utilisés dans les circuits de refroidissement	25
6. Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion	26
6.1. Méthode par perte de masse.....	26
6.2. Méthode électrochimique.....	26
6.2.1. La chronopotentiométrie.....	27
6.2.2. Voltampérométrie linéaire : courbes intensité-potentiel (Courbes de polarisation).....	27
6.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	30
7. Différents classes des inhibiteurs.....	31
7.1. Selon leur composition chimique.....	32
7.1.1. Les inhibiteurs organiques.....	32

7.1.2. Les inhibiteurs inorganiques (minéraux)	33
7.2. Selon leur mode d'action	33
7.2.1. Les inhibiteurs d'adsorption.....	33
7.2.2. Les inhibiteurs passivants.....	34
7.3. Selon la nature électrochimique du processus.....	34
7.3.1. Les inhibiteurs anodiques.....	35
7.3.2. Les inhibiteurs cathodiques.....	35
7.3.3. Les inhibiteurs mixtes	36
8. L'efficacité d'un inhibiteur de corrosion.....	37
9. Précédentes études d'efficacité des inhibiteurs.....	38
10. Avantages et Inconvénients de l'utilisation des inhibiteurs	42
11. Facteurs affectant l'inhibition de la corrosion.....	43
12. Alternatives des inhibiteurs verts	44
13. Commentaires sur les différents articles étudiés.....	48
CONCLUSION	49

Liste des Figures

Figure I.1: Le circuit de refroidissement ouvert.....	8
Figure I.2: Le circuit de refroidissement fermé.....	9
Figure I.3 : Schéma général d'un circuit de refroidissement semi-ouvert.....	9
Figure I.4: Schéma des inconvénients dus à la corrosion des circuits de refroidissement..	11
Figure I.5: Formes de corrosion	16
Figure I.6: Processus de Corrosion.....	17
Figure I.7: Schéma descriptif des différents moyens de corrosion	21
Figure II.1: Courbe de polarisation principe de construction	28
Figure II.2: Courbe de polarisation : exemple.....	28
Figure II.3: Détermination de la résistance de polarisation	30
Figure II.4: Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	30
Figure II.5: Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant	31
Figure II.6: Diagramme des différents classes d'inhibiteurs.....	32
Figure II.7: Formation des couches barrières (a) cathodiques et (b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.....	34
Figure II.8: Effet de l'inhibiteur anodique sur la courbe de polarisation de l'acier.....	35
Figure II.9: Effet de l'inhibiteur cathodique sur la courbe de polarisation de l'acier.....	36
Figure II.10: Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion.....	37
Figure II.11: Courbes de polarisation cyclique d'un nouveau tuyau en acier galvanisé dans les trois échantillons d'eau différents.....	39
Figure II.12: Courbes de polarisation de l'acier à faible teneur en carbone dans le système d'eau de refroidissement en présence de différentes concentrations de PHPT.....	41

Liste des Tableaux

Tableau I.1: Composition chimique de Trac 109.....	5
Tableau I.2: Catégories de technologies de refroidissement.....	5
Tableau I.3: Différents types de la corrosion localisée.....	15
Tableau I.4: Les principaux facteurs de corrosion	18
Tableau I.5: Moyens de protection contre la corrosion.....	20

INTRODUCTION

La corrosion est un des dangers cachés dans divers systèmes techniques traitant de l'eau comme moyen de stockage ou de transfert de chaleur, puisqu'il a un impact économique important [1].

L'utilisation de l'eau comme liquide de refroidissement dans les systèmes de refroidissement est répandue en raison de sa disponibilité dans les régions industrielles, de sa non-toxicité, de sa capacité thermique relativement élevée et de sa conductivité thermique. D'autre part, le fonctionnement des systèmes de circulation d'eau de refroidissement est confronté à plusieurs défis, l'un des plus importants étant la corrosion des équipements métalliques. Les dommages causés par la corrosion sont déterminés non seulement par la perte directe de métal, mais également par des facteurs indirects tels que:

- ❖ Arrêt de fonctionnement de l'équipement coûteux;
- ❖ Les pertes économiques causées par l'arrêt imprévu de l'équipement d'échange thermique pour réparation ou nettoyage;
- ❖ La corrosion, la formation de tartre et l'encrassement biologique diminuant le transfert de chaleur et le débit des échangeurs de chaleur et augmentant la résistance hydraulique du système [2].

Les pertes d'efficacité et la réduction du rendement thermique du circuit peuvent entraîner des mesures correctives coûteuses et des coûts allant jusqu'à des millions d'euro (€) en entraînant des effets néfastes sur le fonctionnement du système [3].

Ces problèmes se manifestent en fonction des conditions de l'eau brute, le prétraitement, le traitement chimique de l'eau de refroidissement (en raison de l'interaction de l'eau en circulation avec l'oxygène dissous et de fortes concentrations d'ions agressifs) et le cycle de concentration [4].

La corrosion et les différents problèmes ont contribué au développement d'un grand nombre de méthodes de protection contre la corrosion: utilisation de matériaux résistants à la corrosion, revêtements protecteurs métalliques et non métalliques, protection cathodique, traitement de l'eau (amélioration de la qualité de l'eau, traitement chimique), etc. [2]

En particulier, les inhibiteurs de corrosion sont largement utilisés. Leur application simple et pratique, leur efficacité élevée et leur réponse rapide, ont dicté leur utilisation dans l'industrie sur la base des exigences de performance, d'environnement et de coût.

Néanmoins, plusieurs composés synthétiques présentant des caractéristiques anticorrosives sont extrêmement toxiques réfractaires et nuisibles à l'environnement, par conséquent, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est de plus en plus limitée par les récentes restrictions environnementales dans de nombreuses régions du monde, et l'utilisation des produits chimiques verts pour éviter la pollution à la source elle-même est encouragée [1,5].

En conséquence; la tendance à utiliser des produits naturels comme inhibiteurs de corrosion verts est née, et se développe de jour en jour.

L'objectif de notre recherche est d'évoquer le problème de corrosion dans les circuits de refroidissement industriel pour voir les différentes méthodes utilisées afin d'atténuer ce problème et le degré d'efficacité de la méthode d'inhibition tout en faisant recours à la théorie en étudiant différents articles sur ce sujet.

Dans un souci d'apporter une analyse critique à la problématique qui nous intéresse, ce travail se structure en deux chapitres.

Un premier chapitre est réservé à la revue de la littérature relative aux problèmes de corrosion dans les circuits de refroidissement, et aux méthodes de protection utilisées pour palier à ces problèmes.

Le deuxième chapitre traite des inhibiteurs verts à base de plantes, leur mode d'action et leur efficacité et dans lequel une revue bibliographique comparative est présentée.

Enfin nous terminons par une conclusion qui reprend les principaux points auxquels nous sommes arrivés à l'issue de ce travail.

CHAPITRE I

LE PROBLÈME DE CORROSION DANS LES CIRCUITS DE REFROIDISSEMENT

1. Généralités

En milieu industriel, tout procédé lié à une activité de conditionnement d'air ou de réfrigération, produit une certaine quantité d'énergie perdue sous forme de chaleur [2]. Elle est issue de la transformation des matières premières d'un état à un autre, ou de la friction générée par les machines lors de la fabrication du produit, ou d'une combinaison des deux. Cette chaleur perdue devra être rejetée dans l'environnement et nécessite donc un refroidissement.

L'eau est le fluide de refroidissement le plus couramment utilisé pour éliminer la chaleur indésirable des surfaces de transfert de chaleur, et les systèmes de refroidissement par eau sont une partie essentielle de nombreux processus industriels [6]. L'utilisation de l'eau comme fluide thermique dans les systèmes de refroidissement conduit généralement à trois phénomènes: La corrosion, l'entartrage et les processus de bio-encrassement, qui peuvent se produire conjointement, réduisant le rendement thermique du circuit avec des répercussions économiques importantes, la dégradation des métaux et la prolifération des micro-organismes ce qui réduit considérablement la fonctionnalité des circuits de refroidissement industriels. Par conséquent, ces systèmes de refroidissement nécessitent un traitement chimique approprié et une maintenance préventive afin d'assurer une productivité continue de l'usine [5,7].

La fonctionnalité et la durée de vie de l'équipement du système de refroidissement sont assurées en sélectionnant des matériaux de construction appropriés et en fournissant de l'eau de qualité requise. Les matériaux de construction typiques pour les systèmes de refroidissement comprennent l'acier au carbone, l'acier inoxydable, l'acier galvanisé, le cuivre et les alliages de cuivre [6].

2. Présentation de la centrale Électrique de Hadjret En Nouss :

2.1. Emplacement

La centrale Électrique à cycle combiné 1227 MW de Hadjret En Nouss, est située dans la Wilaya de Tipaza, à environ 80 km à l'ouest d'Alger. Le site, est à environ 12 km à l'ouest de Cherchell et à 4 km de la ville de Sidi Ghiles. Elle est limitée au sud par la route nationale n°11, entre les oueds Arbal et Mokada Nazizi et au nord par la mer Méditerranée.

2.1.1. SNC Lavalin Mondial

SNC-Lavalin Inc. est l'un des plus importants groupes d'ingénierie et de construction au monde, et un acteur majeur en matière de propriété d'infrastructures et de services d'exploitation et d'entretien.

SNC-Lavalin a des bureaux dans tout le Canada et dans plus de 35 autres pays et travaille actuellement dans une centaine de pays. Son siège social est à Montréal, Canada. Par le nombre d'employés, elle se classe parmi les 10 plus grandes firmes du genre au monde. SNC Lavalin créée en 1911, emploie plus de 45 000 employés à travers le monde.

2.1.2. SNC Lavalin O&M

L'unité d'exploitation Opérations et maintenance de SNC-Lavalin regroupe plus de 1300 professionnels de haut niveau. Présente à l'échelle mondiale, elle offre toute la gamme des services d'exploitation et d'entretien pour un large éventail d'actifs, allant des plus traditionnels aux infrastructures de haute technologie. Elle œuvre au sein de toutes les industries et de tous les secteurs d'activités, incluant notamment les autoroutes et les ponts, les transports collectifs et ferroviaires, les bâtiments et installations, la défense et la logistique ainsi que les opérations industrielles. Elle gère le cycle de vie des actifs de la conception et construction jusqu'au démantèlement, et elle crée de la valeur pour ses clients à travers l'innovation, les technologies de pointe et les solutions numériques.

2.1.3. SNC Lavalin O&M Algérie

SNC Lavalin O&M Algérie, est chargée de l'exploitation et maintenance de trois unités de production :

- Centrale Thermique de Skikda sis Zone industrielle de Skikda (depuis 2005),
- Centrale Thermique de Hadjret En Nouss sis RN 11, Commune de Hadjret En Nouss, Daïra de Cherchell (Depuis 2009)
- Usine de Dessalement d'eau de mer sis Fouka, près d'Alger (Depuis 2011).

2.2. Description et Données techniques de la Centrale

La centrale comprend trois unités de production d'électricité en cycle combiné générant 409 MW chacune (en total 1227MW)

Chaque unité comprend une turbine à combustion, une chaudière de récupération de chaleur, une génératrice, une turbine à vapeur et un condenseur de vapeur.

Les turbines à gaz General Electric 9FB brûlent en premier lieu du gaz naturel et comme alternative du gasoil.

Les chaudières de récupération de chaleur sont de type circulation naturel, offrant de la vapeur à trois pressions, et dotées de réchaud. La vapeur produite (trois pressions) est acheminée à la turbine à vapeur.

Chaque turbine à vapeur décharge sa vapeur usée dans un condenseur. L'eau de refroidissement est l'eau de mer.

Pour chaque tranche, deux pompes alimentent le condenseur d'eau de mer. De plus la génératrice est refroidie par un circuit fermé eau/gaz (H₂). Un circuit d'eau de mer/eau fraîche est également utilisé pour divers besoins.

L'eau fraîche nécessaire à l'exploitation de la centrale sera produite par la désaliénation de l'eau de mer. Deux unités de déminéralisation produiront l'eau déminéralisée consommée par les équipements.

2.2.1. Analyses des circuits de refroidissement de la centrale

Les mesures de pH, de conductivité spécifique, du taux de Fer, de la silice et des chlorures se font quotidiennement dans le laboratoire de la centrale. Les mesures du taux de cuivre et des bactéries sont hebdomadaire (une fois par semaine).

L'eau des circuits de refroidissement est traitée par un inhibiteur de corrosion, un Biocide et un Antigél.

2.2.1.1.L'Inhibiteur de corrosion utilisé dans les circuits de refroidissement:

Ils utilisent un inhibiteur de corrosion de commerce proposé par NALCO Track 109 dont les spécifications sont données par le tableau I.1 qui suit :

Tableau I.1: Composition chimique de Trac 109

Nom Chimique	No.-CAS No.-CE No REACH	Classification (67/548/CEE)	Classification (RÈGLEMENT (CE) No 1272/2008)	Concentration [%]
Nitrite de sodium	7632-00-0 231-555-9 01-21194718 36-27	O-T-N; R08-R25- R50	Matières solides comburantes Catégorie 2; H272 Toxicité aiguë Catégorie 3; H301 Toxicité aiguë pour le milieu aquatique Catégorie 1; H400 Lésions oculaires graves/irritation oculaire Catégorie 2A; H319	30 - < 40
Hydroxyde de sodium	1310-73-2 215-185-5 01-21194578 92-27	C; R35	Corrosion cutanée/irritation cutanée Catégorie 1A; H314	2 - < 2.5
Tetraborate de sodium	1330-43-4 215-540-4 01-21194907 90-32	R60-R61	Toxicité reproductrice Catégorie 1B; H360FD	0.5 - < 1

3. Présentation générale du circuit de refroidissement

Selon **Harrington et al.** [8] pour obtenir une production d'électricité à grande échelle, un refroidissement efficace et fiable est nécessaire pour les sources de chaleur, pour atteindre le rendement optimal du processus, selon les températures souhaitées. On distingue quatre catégories de technologies de refroidissement décrites ci-dessous.

Tableau I.2: Catégories de technologies de refroidissement

Technologie de refroidissement	Refroidissement à eau	Refroidissement à l'air évaporatif	Refroidissement à l'air sec	Refroidissement mécanique par groupe frigorifique
Description	Avec refroidissement par passage unique; entraînant pollution, nuisance pour l'environnement et gaspillage de ce si précieux élément qu'est l'eau.	Appelé refroidissement évaporatif, est celui utilisé dans les tours de refroidissement. Le plus adapté pour le refroidissement de procédés nécessitant des températures comprises entre 25°C et 45°C.	Utilisé dans tous les aéroréfrigérants secs. Il est destiné au procédé ayant un rendement optimal avec des températures supérieures à 45°C.	Utilisé pour des températures de refroidissement inférieures à 25°C et pour tout besoin en températures négatives.
Propriétés	Une préférence de prendre en compte d'autres systèmes	Réutilisation de 95% de l'eau de refroidissement.	Entraîne à la fois des consommations électriques et des coûts d'installation très élevés	

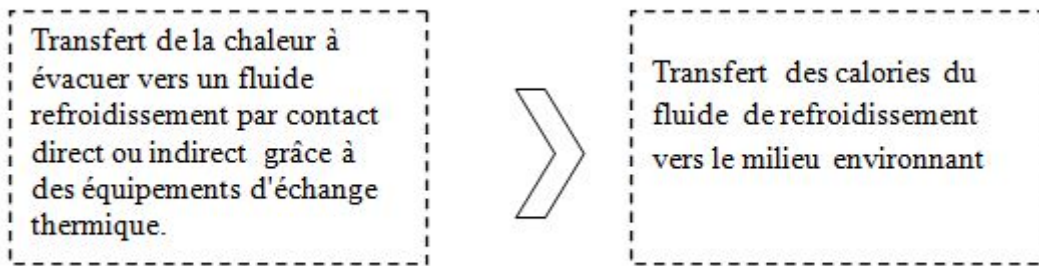
Un circuit de refroidissement est une boucle permettant d'évacuer la chaleur d'un point chaud vers un radiateur chargé d'abaisser la température du fluide afin de stabiliser la température de l'ensemble à un niveau optimum. Dans le système d'eau de refroidissement, l'acier au carbone est largement utilisé comme matériaux de structure.

D'après **Colombo et al.** [6] les tuyaux en acier galvanisé sont souvent utilisés aussi pour les systèmes de refroidissement par eau dans les installations industrielles. Leur utilisation intensive dépend de leurs bonnes performances contre la corrosion, de leur usinabilité mécanique et de la résistance au bio-encrassement. La couche de zinc protège l'acier contre la corrosion par deux effets: un effet barrière et une protection galvanique car le Zn agit comme une anode sacrificielle.

3.1. Domaines d'utilisation des circuits de refroidissement

Les domaines d'application des circuits de refroidissement sont nombreux: industrie alimentaire, industries chimique, pétrochimique, pharmaceutique, industrie mécanique, sidérurgie, industrie plastique, industrie laser, domaine médical, domaine agriculture etc. [9].

- On peut distinguer deux étapes, dans un processus industriel de refroidissement [10].



- Les principaux équipements à refroidir dans le milieu industriel:
 - Moteurs et compresseurs;
 - Haut-fourneaux, fours, laminoirs, convertisseurs;
 - Réacteurs chimiques.
- Le comportement de ces équipements dépend de:
 1. Type de construction (tubulaires, à plaque,..)
 2. Mode de circulation de l'eau (interne, externe, vitesse,..)
 3. Métaux en contact avec l'eau (acier, inox, cuivre et alliage, aluminium,..)
 4. Matériaux utilisés dans l'équipement du circuit.

3.2. Différents modes des circuits de refroidissement

Dans l'industrie on trouve trois modes des circuits de refroidissement [11].

3.2.1. Refroidissement à circuit ouvert: Les circuits de refroidissement ouverts sont des circuits dans lesquels le fluide en circulation n'est pas totalement recyclé. L'eau chaude est rejetée directement en mer, en rivière ou à l'égout. Ils nécessitent de grandes quantités d'eau et génèrent une " pollution thermique " importantes. Ils sont

aujourd'hui souvent limités à des systèmes anciens ou à l'utilisation d'eau de mer.
Figure I.1.

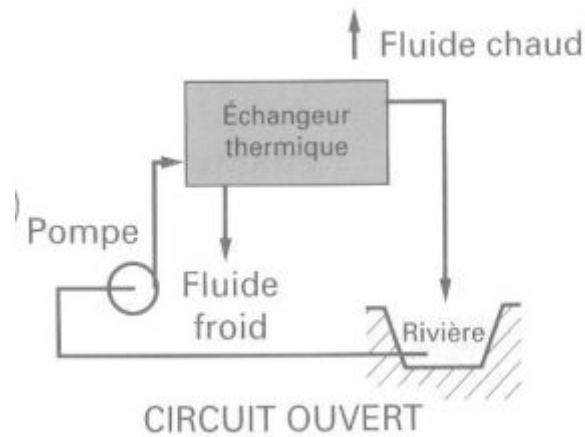


Figure I.1. Le circuit de refroidissement ouvert

3.2.2. Refroidissement à circuit fermé: Un circuit fermé est un circuit dans lequel le fluide distribué "circule en circuit fermé" sans contact direct avec l'atmosphère. L'eau chaude est refroidie par contact avec un fluide secondaire (air ou eau) et retourne sans contact avec l'air aux appareils à refroidir. L'efficacité thermique est limitée, c'est pourquoi ils sont surtout utilisés pour de petits ou des applications spéciales. FigureI.2.

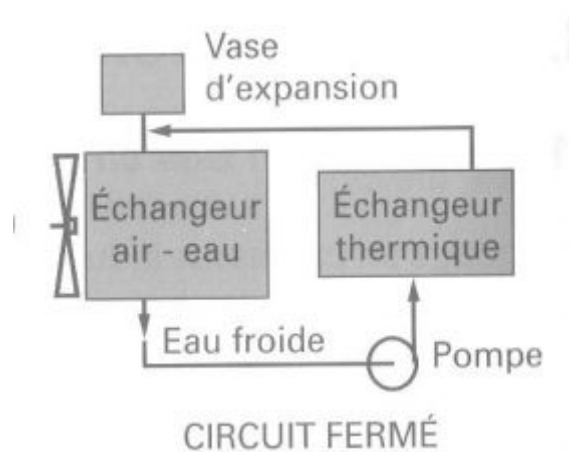


Figure I.2. Le circuit de refroidissement fermé.

3.2.3. Refroidissement à circuit semi ouvert: Les circuits semi-ouverts sont les plus utilisés car ils ont un impact environnemental moindre que les circuits ouverts et ils sont plus économiques que les circuits fermés. L'eau chaude est refroidie par une

évaporation partielle dans un réfrigérant atmosphérique, puis retour aux appareils [10]. Ce type de refroidissement est schématisé par la figure I.3.

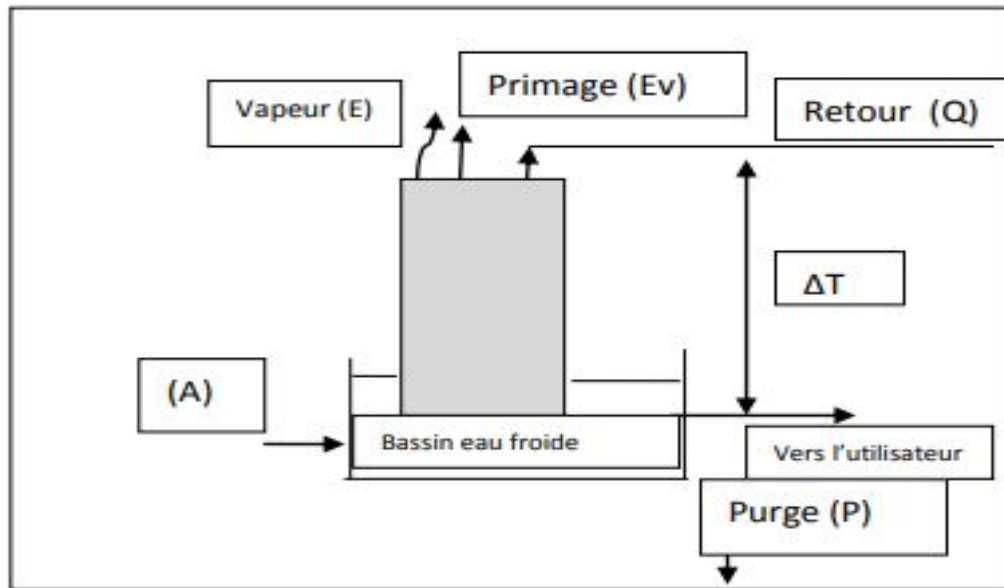


Figure I.3: Schéma général d'un circuit de refroidissement semi-ouvert.

5. Les problèmes rencontrés dans les circuits de refroidissement

Les principaux problèmes des circuits de refroidissement à eau sont définis ci-dessous:

5.1. Entartrage: ou la précipitation des sels sous forme solide, formant des dépôts, intervient principalement lors de l'élévation de température et lorsque la concentration en sel augmente (évaporations de l'eau). Le pH joue également un rôle important [11].

5.2. Encrassement biologique des circuits: L'encrassement biologique est la formation d'une couche d'être vivants sur une surface en contact permanent avec l'eau. Les organismes susceptibles de se développer dans les circuits de refroidissements sont principalement: les algues, les bactéries et les champignons. Leur développement causé par l'apparition de conditions favorables, forme des dépôts et provoque l'encrassement. Ces dépôts favorisent la corrosion par aération différentielle et certains produits de leur métabolisme accélèrent la corrosion [13].

5.3. Corrosion des circuits: Dans les systèmes de refroidissement, la corrosion pose deux problèmes fondamentaux. Le premier et le plus évident est la défaillance de l'équipement avec le coût de remplacement et les temps d'arrêt de l'usine qui en résultent. La seconde est une diminution de l'efficacité de l'installation en raison de la perte de transfert de chaleur - résultat de l'encrassement de l'échangeur de chaleur causé par l'accumulation de produits de corrosion [14].

Selon **Saremi et al.** [14], la corrosion des équipements en acier au contact de l'eau en circulation est l'un des problèmes majeurs des systèmes de refroidissement. Les équipements en acier subissent une corrosion en raison de la nature corrosive de l'eau en circulation provenant de l'existence d'oxygène dissous et de la concentration d'ions agressifs tels que le chlorure et le sulfate. Les problèmes de corrosion sont particulièrement intensifiés si l'eau de mer est autorisée à pénétrer dans le système comme agent de refroidissement ou si des cycles à haute concentration sont utilisés.

Les conséquences de corrosion sont importantes dans divers domaines et en particulier dans l'industrie: arrêt de production, remplacement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions sont des événements fréquents avec parfois de lourdes incidences économiques [6].

5.3.1. Inconvénients dus à la corrosion des circuits de refroidissement.

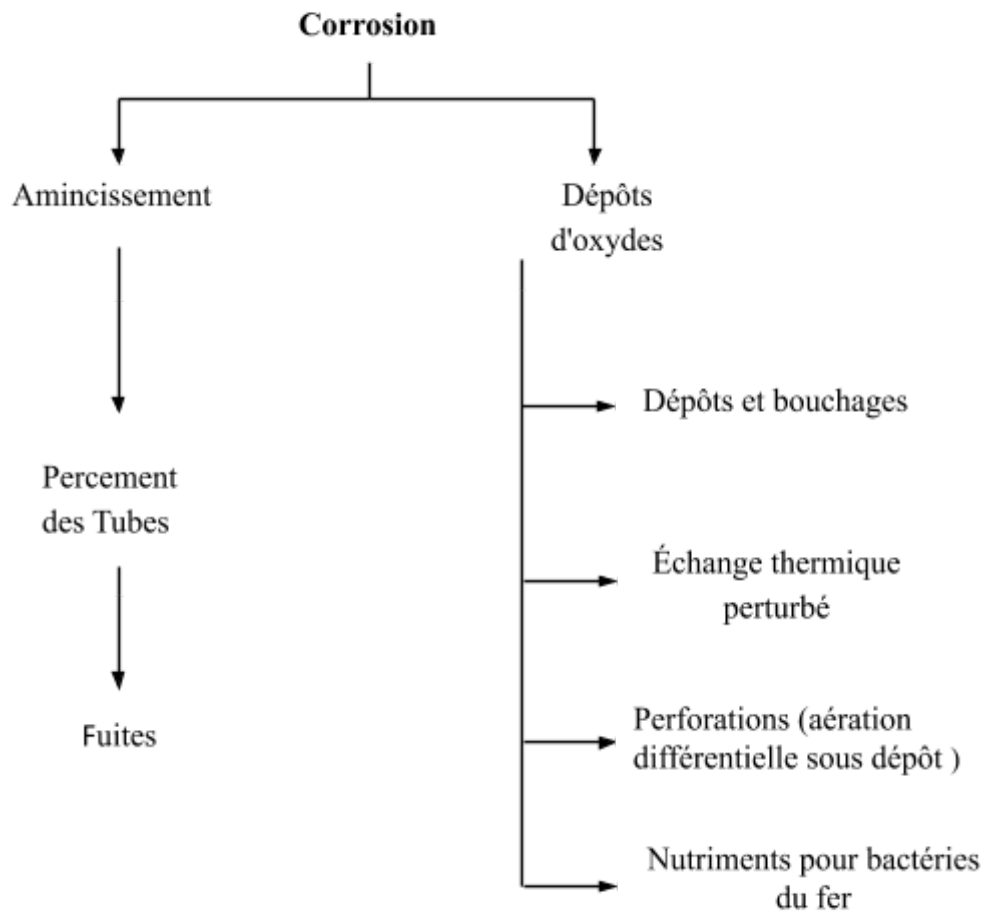


Figure I.4: Schéma des inconvénients dus à la corrosion des circuits de refroidissement.

Pour pratiquement tous les métaux d'usage courant, la forme métallique solide est instable. C'est pourquoi les matériaux tendent toujours à se transformer en leur produit

minéral initial. En d'autres termes ils se corrodent. Le concept de corrosion est définie suivant la norme DIN 50 900 citée par Richner [1996] « C'est la réaction d'un matériau métallique avec son environnement qui induit une transformation mesurable de ce matériau et qui peut porter préjudice à la fonction d'un élément métallique ou de tout un système » [16].

5.3.2. Principales causes de corrosion des circuits de refroidissement

La principale cause de corrosion des métaux est leur instabilité thermodynamique[2].

L'équipement des systèmes de refroidissement comprend généralement des matériaux ayant un comportement à la corrosion différent: acier au carbone et acier inoxydable, cuivre et ses alliages, alliages d'aluminium, acier galvanisé et matériaux non métalliques.

Même sans contact direct entre différents matériaux, leur résistance à la corrosion peut varier considérablement. Par exemple, l'aluminium et ses alliages peuvent être sujets à la corrosion par piqûres même dans l'eau pure, s'ils contiennent des ions cuivre. La source d'ions cuivre peut être des échangeurs de chaleur en alliages de cuivre. Au contraire, la vitesse de corrosion du laiton peut diminuer s'il y a des ions de fer dans l'eau, formant un film d'hydroxyde protecteur sur la surface du laiton. Ainsi, la présence de différents matériaux, fissures, sites de soudage ou brasage crée des difficultés importantes pour la prédiction théorique de leur comportement à la corrosion [2].

Un facteur tout aussi important est la corrosivité de l'eau, qui est déterminée par une combinaison de divers paramètres physico-chimiques: composition chimique et biologique, valeur du pH, température, régime hydrodynamique et conductivité électrique.

Diverses substances dissoutes peuvent influencer différemment la corrosion des métaux, les ions chlorure et sulfate affectent négativement la résistance à la corrosion de la plupart des métaux, tandis que les silicates solubles ou les sels de métaux alcalino-terreux peuvent contribuer à la formation d'un film protecteur, bien que cela crée un autre problème de formation de tartre. Les gaz dissous (CO_2 , O_2 , oxydes de soufre, H_2S , Cl_2 , O_3) contribuent généralement à la corrosion, bien que l'oxygène assure la formation d'un film passif sur le métal.

La valeur du pH détermine également en grande partie le comportement à la corrosion des matériaux et les mécanismes des processus de corrosion.

En règle générale, l'augmentation de la température accélère la corrosion des métaux et la vitesse du milieu affecte les processus de transfert de masse, de précipitation, etc., donc son changement a un effet ambigu sur la vitesse de corrosion.

La pollution microbiologique des systèmes de circulation d'eau pose généralement des problèmes de corrosion importants. La corrosion peut être aussi le résultat d'un développement de l'encrassement qui implique aussi la détérioration prématurée des équipements [17].

Aussi lorsque la croissance du biofilm (couche qui se développe à la surface des structures mouillées) n'est pas bien contrôlée, une bio-corrosion (corrosion microbienne MIC) peut se produire. De nombreux matériaux métalliques couramment utilisés dans les usines sont affectés par les CMI [7].

Colombo et al. [6] ont analysé la défaillance par corrosion des tuyaux en acier galvanisé dans un système de refroidissement par eau fermé dans une usine de moulage de préformes en polyéthylène téréphtalate (PET). L'usine est située dans le centre de l'Italie et dispose de 20 lignes de production (machines de moulage par injection) qui fonctionnent 24h/24. Six systèmes de refroidissement fermés, fonctionnant à 6°C et 20°C, desservent les machines de moulage par injection.

La tuyauterie située principalement à la fois après le prétraitement de l'eau et dans les machines de moulage par injection a été affectée par un phénomène de corrosion important et plusieurs fuites de liquide de refroidissement se sont produites, impliquant le risque de perte de fonctionnalité de l'ensemble de l'usine. Le principal problème détecté dans les circuits de refroidissement fermés était une modification marquée de la chimie de l'eau et une grande quantité d'ions métalliques conduisant à un encrassement récurrent des surfaces internes des moules et des canaux de refroidissement.

L'analyse de l'eau circulant dans le circuit de refroidissement fermé fonctionnant à 6°C a révélé une très grande quantité de métaux dans l'eau courante et dans les sédiments (zinc et fer). De plus, le pH de l'eau était légèrement acide. Les données ont été comparées à l'eau du puits d'approvisionnement.

Une caractérisation électrochimique préliminaire a été réalisée sur des tubes en acier galvanisé, afin d'évaluer l'agressivité de l'eau à la fois des circuits de refroidissement et des puits d'alimentation.

Les résultats des analyses de laboratoire ainsi que l'examen minutieux de la documentation technique disponible ont montré que les dommages de l'usine étaient la

conséquence d'une gestion insuffisante de l'usine, principalement en ce qui concerne la sélection des matériaux et le traitement chimique de l'eau. La corrosion rapide du zinc a exposé l'acier sous-jacent à l'attaque agressive d'une solution acide, causant d'importants dommages par corrosion. Il a été recommandé alors de surveiller la qualité de l'eau des puits et du système de refroidissement et mettre en place un éventuel prétraitement approprié de l'eau, mettre en œuvre une maintenance planifiée de l'ensemble de l'usine, concevoir une procédure de nettoyage pour garder sous contrôle la quantité de solide en suspension.

De cela, on constate que la chimie de l'eau circulant dans les circuits de refroidissement et le traitement de cette dernière sont des facteurs importants de la vitesse de corrosion des métaux. Par conséquent, le traitement de cette eau et la surveillance de sa qualité sont nécessaires pour le bon fonctionnement de l'usine.

5.3.3. Définition de la corrosion

La corrosion est une destruction spontanée du matériau ou de ses propriétés suite à une interaction chimique ou physico-chimique avec l'environnement [18]. C'est un phénomène nuisible, elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue. Elle est très complexe vu le nombre important de paramètres intervenant dans le processus électrochimique.

5.3.3.1. Types de corrosion

En raison de la variété des mécanismes de corrosion et des défaillances des matériaux, il existe différentes classifications des types de corrosion décrivant leurs principales caractéristiques. En ce qui concerne les systèmes refroidis à l'eau où la corrosion est de nature électrochimique, il existe plusieurs types principaux de corrosion énumérés ci-dessous :

- **Corrosion uniforme ou généralisée:** La corrosion uniforme ou généralisée se manifeste avec la même vitesse en tous les points du métal entraînant une diminution régulière de l'épaisseur de celui-ci ou simplement un changement de coloration (ternissement) [18].

- **Corrosion localisée:** On distingue plusieurs types de corrosion localisée comme le montre le tableau I.3 ci-dessous [21].

Tableau I.3: Différents types de la corrosion localisée

Macroscopique	Microscopique
Corrosion galvanique	Corrosion inter-cristalline
Corrosion par piqûre	Corrosion sélective
Corrosion-érosion	Corrosion sous contrainte
Corrosion cavitation	Corrosion sous fatigue
Corrosion par crevasse	Fragilisation par l'hydrogène
Corrosion filiforme	
Frottement corrosion	

1. Corrosion par piqûre: Dans certaines conditions d'environnement, les métaux et alliages protégés par un film passif peuvent subir par piqûration lorsqu'il se produit une rupture localisé du film. Ces piqûres se localisent en certains points de la surface métallique, elles se développent de façon insidieuse et s'auto propagent. Au fond de la cavité créée, l'hydrolyse des ions métallique dissous entraîne une augmentation du degré d'acidité, ce qui entretien le phénomène de corrosion.

2. Corrosion inter granulaire: C'est une attaque sélective aux joints de grains, par suite d'hétérogénéités locales: appauvrissement de l'un des constituants ou au contraire, enrichissement par suite de précipitation lors d'un traitement thermique par exemple. Il a alors création de piles locales avec dissolution des zones anodique.

3. Corrosion par crevasse: appelée aussi corrosion caverneuse, elle est due à une différence d'accessibilités de l'oxygène entre deux zones d'une structure métallique. Il y'a alors une attaque des parties métalliques les moins accessible à l'oxygène.

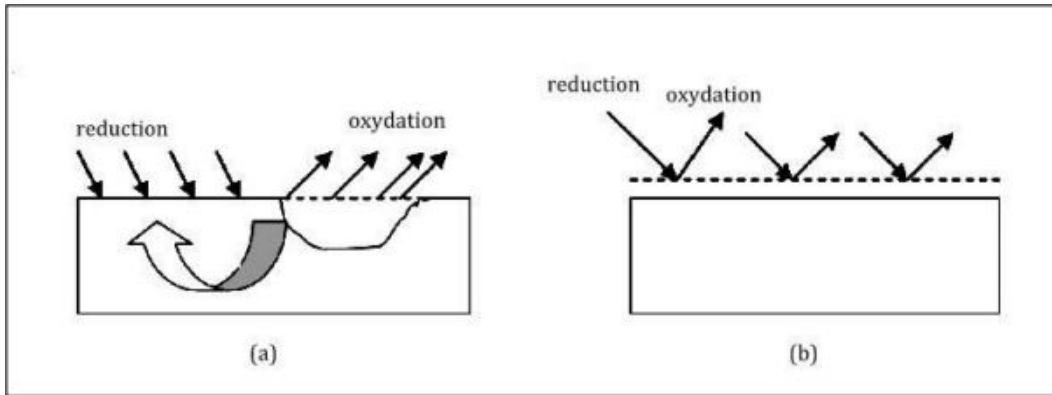
4. Corrosion galvanique: Il s'agit de l'attaque préférentielle de la phase la moins noble d'un alliage comportant deux phases ou de la corrosion pouvant exister entre au moins deux matériaux métalliques placés dans le même environnement. Il y'a formation d'une pile. En cas de couplage, plus les métaux en présence sont éloignés sur l'échelle galvanique, plus la pile formée dispose d'énergie pour provoquer les transformations.

5. Corrosion et dissolution sélective: C'est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.

6. Corrosion sous contrainte et fatigue-corrosion: C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique (force de traction) et d'une réaction électrochimique.

7. Fragilisation par l'hydrogène: L'hydrogène peut pénétrer dans le métal quand il est produit à l'interface métal/film d'oxyde lors d'une réduction liée à la corrosion. En fond de fissure, le métal est nu. Il réagit avec l'eau et libère de l'hydrogène naissant qui se concentre aux joints de grains et facilite une décohésion inter cristalline.

La figure I.5 qui suit schématise les deux types de corrosion : localisée et uniforme.



(a) Corrosion Localisée

(b) Corrosion Uniforme

Figure I.5 Formes de corrosion

5.3.4. Processus de la corrosion

La corrosion métallique est un phénomène fondamentalement électrochimique, car le processus d'oxydation implique un transfert d'électrons à l'interface. La figure I.6 illustre les processus de corrosion se déroulant à l'interface fer/milieu aqueux.

Le fer se transforme en ions ferreux Fe^{2+} avec un transfert de charge à deux électrons (e^-). Les électrons produits sont consommés par le processus cathodique. En milieu aéré, cette réaction est souvent la réduction de l'oxygène dissous. En revanche, dans un électrolyte acide ou dans un milieu désaéré, la réduction de l'eau ou du proton, avec formation d'hydrogène H_2 est le processus cathodique majoritaire [22].

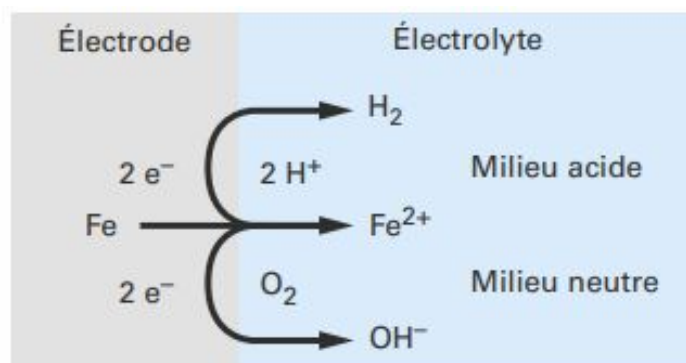
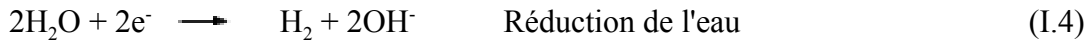
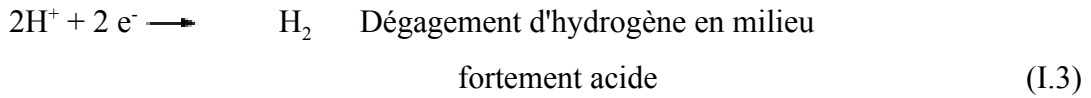
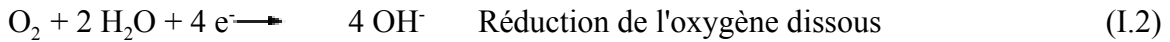
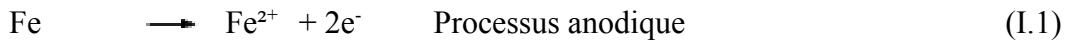


Figure I.6: Processus de Corrosion.

Les réactions impliquées dans la Figure 1.5 sont représentées par:



5.3.5. Les facteurs de la corrosion

Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs et ils peuvent être classés en quatre groupes principaux (Tableau I.4).

Tableau 1.4: Les principaux facteurs de corrosion

Facteurs du milieu corrosif	Facteurs métallurgiques	Facteurs définissant les conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps.
<ul style="list-style-type: none"> ● Concentration du réactif ● Teneur en Oxygène ● pH du milieu ● Température ● Pression 	<ul style="list-style-type: none"> ● Composition de l'alliage ● Procédés d'élaborations ● Impuretés ● Traitement thermique ● Traitement mécanique 	<ul style="list-style-type: none"> ●Etat de surface ●Forme des pièces ●Emploie d'inhibiteur ●Procédés d'assemblage 	<ul style="list-style-type: none"> ●Vieillessement ●Tensions mécanique ●Modification des revêtements protecteurs

6. La lutte contre la corrosion

6.1. Généralités

Un traitement approprié de l'eau de refroidissement pour éliminer ou réduire les problèmes de corrosion et d'entartrage fait partie intégrante du fonctionnement du système de refroidissement. Une condition de fonctionnement optimale peut être obtenue grâce à une sélection appropriée des produits chimiques de traitement de l'eau. Selon **Rahmani**. [23] le prétraitement et l'utilisation d'inhibiteurs dans les systèmes de refroidissement deviennent plus importants pour lutter contre les problèmes de corrosion et d'entartrage. Le

prétraitement comprend la sédimentation, la coagulation, la clarification de l'eau, l'adoucissement, l'ajustement du pH (addition d'acide sulfurique) et la chloration. De nombreux inhibiteurs et des biocides ont été utilisés dans les systèmes d'eau de refroidissement afin de résoudre les problèmes de corrosion et d'entartrage [23].

La prévention de la corrosion doit être envisagée dès la phase de conception d'une installation. En effet, des mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée de vie à une installation, notamment pour des industries telles que le nucléaire, l'industrie chimique ou l'aéronautique, où les risques d'accident peuvent avoir des conséquences particulièrement graves pour les personnes et l'environnement [2].

Une eau ultra pure additionnée d'hydroxyde de lithium et d'hydrogène, ou d'ammoniac et d'hydrogène, a été proposée par RINA Consulting CSM dans le but de minimiser la corrosion des circuits de refroidissement [8]. Ceci est motivé par une logique de réduction de la corrosion grâce à une solution d'eau tamponnée alcaline neutre ou modérée, qui favorise un film protecteur passif sur les aciers, tandis que l'ajout d'hydrogène est un moyen efficace de supprimer la concentration d'espèces oxydantes corrosives.

Les inhibiteurs de corrosion déjà utilisés dans les systèmes d'eau de refroidissement afin de résoudre ce problème sont en particulier, l'amine grasse associée aux sels d'acide phosphonocarboxylique qui était l'inhibiteur de corrosion standard. D'autres chercheurs ont concentré leurs efforts sur la synergie entre le molybdate et d'autres composés organiques et inorganiques pour la corrosion et l'inhibition du tartre pour le traitement de l'eau dans les systèmes d'eau de refroidissement ainsi que les sels de sodium, de calcium et de zinc ou encore de l'acide gluconique sont des inhibiteurs efficaces contre la corrosion de l'étain, du fer et de l'acier doux dans des milieux quasi neutres [8].

Rahmani. [23] a étudié l'effet de la réduction de la consommation d'eau en augmentant les cycles de concentration sur l'atténuation du problème de corrosion et d'entartrage. Selon lui le fonctionnement à des cycles de concentration plus élevés augmente l'entartrage et la corrosion.

L'auteur a réalisé son étude à la centrale électrique de Mofatteh située à 45 km de la ville de Hamadan, en Iran. La centrale se compose de quatre unités de 250 MW d'une capacité totale de 1000 MW. La source d'eau d'appoint pour le système de refroidissement est fournie par des puits souterrains profonds. L'eau est pompée des puits dans les piscines de coagulation. Le chlorure ferrique (FeCl_3), la chaux (Ca(OH)_2), le carbonate de sodium

(Na_2CO_3) et le polyacrylamide (PAM) sont utilisés comme coagulant. L'eau de refroidissement en recirculation est conçue pour le contrôle de l'indice de stabilité Ryznar (RSI) avec de l'acide sulfurique. L'encrassement microbiologique est contrôlé avec de l'hypochlorite de sodium (NaClO). Le HMP comme inhibiteur de corrosion par incrustation, le MBT et le ZnSO_4 comme inhibiteur de corrosion pour le laiton et l'acier au carbone de l'Amirauté respectivement et le NaClO comme biocide ont été utilisés.

L'influence de l'hexamétophosphate de sodium (HMP), du 2-mercaptobenzothiazole (MBT) et du ZnSO_4 des inhibiteurs sur le contrôle de la corrosion et de l'entartrage pour l'acier au carbone et les alliages de laiton de l'Amirauté à deux cycles de concentration dans un système de refroidissement de centrale électrique ont été étudiés. Les résultats ont montré que le HMP est hydrolysé en orthophosphate à des cycles de concentration plus élevée. L'orthophosphate se combine avec les ions calcium, magnésium et fer, formant le tartre d'orthophosphate hautement insoluble et gênant dans les tubes du condenseur. La diminution du HMP et du pH, ainsi que l'optimisation de la quantité de ZnSO_4 et de MBT ont efficacement réduit l'entartrage et la corrosion sous dépôt. Augmenter les cycles de concentration de 6,5 à 9, permettrait d'économiser plus de $1,1 \times 10^6 \text{ m}^3$ d'eau par an tout en réalisant la même quantité de refroidissement. Ainsi l'optimisation de la quantité de produits chimiques réduit efficacement l'entartrage et la corrosion.

6.2. Différentes méthodes de lutte contre la corrosion

La résistance à la corrosion n'est pas une propriété intrinsèque d'un métal donné mais plutôt une propriété de l'interface métal/milieu d'où la nécessité de caractériser la composition chimique et la microstructure de celle-ci, ainsi que son comportement électrochimique.

De plus, le comportement en corrosion dépend des sollicitations diverses auxquelles le matériau est soumis qu'elles soient physico-chimiques, thermiques ou mécaniques. On en déduit que tout moyen d'action de prévention et/ou de lutte contre la corrosion concerne l'un des trois éléments du système étudié voire son ensemble [24]. Le tableau I.5 résume les actions de lutte contre la corrosion. La Figure I.7 schématise les moyens de protection contre la corrosion.

Tableau I.5: les actions de lutte contre la corrosion.

Elément	Actions
Matériau	Choix approprié ; Traitements thermomécaniques ou thermochimiques ; Élaboration ...
Surface	Traitement de surface, préparation, nettoyage ; Revêtement
Milieu	Inhibiteurs ; Contrôle des paramètres physicochimiques (température, pH, aération, teneur en gaz dissous en impuretés...)
Ensemble du système	Protection cathodique , passivation anodique

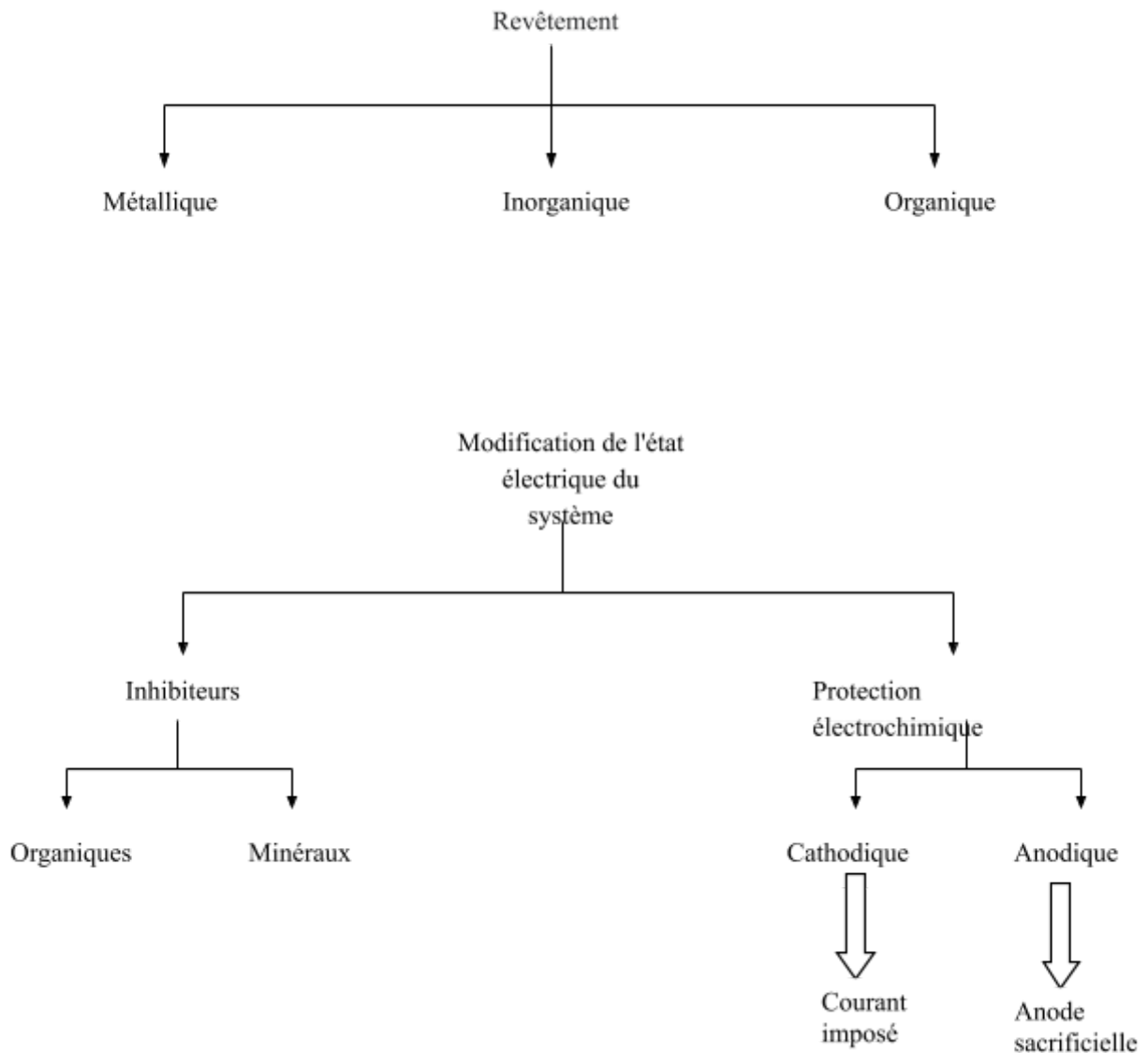


Figure 1.7: Schéma descriptif des différents moyens de protection contre la corrosion [15]

6.2.1. Utilisation de revêtements

6.2.1.1. Revêtements métalliques

On les emploie couramment pour protéger l'acier, notamment contre la corrosion atmosphérique. On peut aussi les appliquer sur d'autres substrats comme le cuivre ou le laiton, comme c'est le cas par exemple pour les revêtements de chrome sur les robinets. D'une manière générale, on distingue deux types de revêtements métalliques [25].

a. Les revêtements anodiques : le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. C'est le cas du procédé de galvanisation (revêtement de zinc). En cas de défaut du revêtement, il y a formation d'une pile locale et ce dernier se corrode en protégeant cathodiquement le métal de base. La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente. Plus que l'absence de défaut, c'est donc l'épaisseur qui est un élément important de ce type de revêtement. En général, elle est comprise entre 100 et 200 μm .

b. Les revêtements cathodiques : le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur de l'acier. En cas de défaut du revêtement, la pile de corrosion qui se forme peut conduire à une perforation rapide du métal de base, aggravée par le rapport "petite surface anodique" sur "grande surface cathodique". Dans ce cas, la continuité du revêtement est donc le facteur primordial.

6.2.1.2. Les revêtements organiques

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le matériau et le milieu. Ils se divisent en trois familles [25].

- Les peintures et vernis;
- Les bitumes;
- Les revêtements polymériques.

6.2.1.3. Les revêtements inorganiques

À la différence des revêtements organiques, les revêtements inorganiques sont des matériaux à base de métal ou de céramique. Ce type de revêtement est obtenu par voie électrolytique ou chimique.

6.2.2. Protection électrochimique

Parmi les moyens employés pour lutter contre la corrosion, la protection électrochimique doit son originalité au fait qu'elle consiste à agir de manière contrôlée sur les réactions d'oxydation et de réduction qui se produisent lors du phénomène de corrosion.

En effet, cette méthode consiste à imposer au métal à protéger une valeur de potentiel pour laquelle la vitesse d'attaque devient très faible, voire nulle. On distingue la protection cathodique qui consiste à abaisser le potentiel d'électrode du métal, et la protection anodique, d'origine plus récente, repose sur l'aptitude à la passivation du matériau dans le milieu considéré [25].

6.2.3. Ajout d'inhibiteurs aux circuits de refroidissement

Les inhibiteurs de corrosion sont des composés chimiques et des formulations de ceux-ci, qui lorsqu'ils sont présents en petites quantités dans un milieu agressif, inhibent la corrosion sans altération significative de la concentration de tout composant corrosif [2].

Parmi ces différentes actions, nous allons nous intéresser, dans ce travail, à l'action sur la surface et / ou le milieu soit par l'utilisation directe des inhibiteurs de corrosion.

L'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est l'une des méthodes les plus pratiques de protection contre la corrosion des composants métalliques. Actuellement, divers composants chimiques sont utilisés comme matériau inhibiteur pour prévenir ou réduire les problèmes de corrosion et de formation de tartre.

CHAPITRE II

LA MÉTHODE D'INHIBITION ET ALTERNATIVES DES INHIBITEURS VERTS

1. Généralités

L'application d'inhibiteurs de corrosion est l'une des méthodes de prévention qui ont été signalées comme utiles dans les systèmes de refroidissement [14].

Pour éliminer ou réduire les problèmes dans les circuits de refroidissement, les eaux utilisées dans ces derniers sont traitées avec des formulations inhibitrices. Afin de limiter les phénomènes d'entartrage et d'encrassement, des inhibiteurs de corrosion sont généralement associés à des réactifs chimiques.

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux et des alliages. L'originalité provient de ce que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même (choix du matériau intrinsèquement résistant à la corrosion), mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. Il ne s'agit pas, cependant, de modifier la nature de ce milieu, mais d'ajouter la formulation inhibitrice (molécule isolée, mélange de molécules) en faible quantité au milieu corrosif [24].

2. Définition d'un inhibiteur

La définition retenue par *National Association of Corrosion Engineers (NACE)* est: " Un inhibiteur est une substance qui diminue la corrosion lorsqu'elle est ajouté en faible concentration" [26].

Un inhibiteur peut être identifié plus précisément en fonction de sa fonction: élimination de la substance corrosive, passivation, précipitation ou adsorption.

La définition d'un inhibiteur selon la norme ISO 8044: «Substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité, et qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration en agent corrosif contenu dans le milieu agressif » [27].

Il présente les avantages d'une petite dose, d'une efficacité élevée, d'une réponse rapide, d'un faible coût, d'une opération simple, sans changer l'équipement et le processus. Par conséquent, l'inhibiteur de corrosion est largement utilisé dans la protection contre la corrosion des métaux.

3. Fonctions Essentiels

L'inhibiteur de corrosion doit assurer une prévention contre la corrosion en réduisant justement la vitesse de corrosion du métal tout en concevant ses caractéristiques physico-chimiques. En d'autres termes il doit être stable en présence des autres constituants du milieu et ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu [28].

4. Mode d'action d'un inhibiteur

Les inhibiteurs de corrosion n'ont pas un mode d'action propre, unique, mais ils sont liés au système de corrosion [29].

- Un inhibiteur peut agir comme une barrière entre le métal et le milieu corrosif par formation d'un film protecteur adhérent, homogène, non poreux, et ne perturbant pas l'échange thermique. Celle-ci peut être préexistante: couche d'oxyde ou d'hydroxyde déjà formée ; dans ce cas les mécanismes font intervenir le plus souvent des processus d'adsorption et de blocage de surface.
- Le mode d'action peut aussi être de nature cinétique : l'inhibiteur peut alors ralentir la vitesse de la réaction cathodique ou de la réaction anodique ou agir simultanément sur les deux [29].

Le mécanisme d'action d'un inhibiteur peut être considéré sous deux aspects :

- Aspect mécanistique (Intervention dans les processus fondamentaux de la corrosion).
- Aspect morphologique (Intervention de la molécule de l'inhibiteur de corrosion dans la structure interfaciale) [28].

5. Domaines d'emploi des inhibiteurs de corrosion

Leur domaine d'utilisation couvre les milieux acides, la vapeur et les eaux de refroidissement. Il n'existe pas de système inhibiteur universel et chaque situation doit faire l'objet d'une analyse englobant l'ensemble des matériaux présents, la teneur en sels, le pH, la concentration en oxygène.

5.1. Inhibiteurs de corrosion utilisés dans les circuits de refroidissement

Dans le cas d'un circuit véhiculant de l'eau déminéralisée (peu corrosive compte tenu de sa résistivité élevée), des concentrations minimales d'inhibiteurs minéraux comme les chromates, nitrites, polyphosphates, benzoates ou borax permettent d'obtenir une bonne protection. En présence d'oxygène, il suffit généralement d'abaisser sa teneur à moins de

0,1 ppm par dégazage ou par ajout d'un désoxygénant. Toutefois, lorsque le circuit contient des chlorures, l'acier peut se révéler difficile à passiver. Pour de fortes concentrations de ces derniers (ainsi qu'en présence de sulfates) on fera donc plutôt appel à des inhibiteurs non passivants. Dans les systèmes de réfrigération en circuit fermé, on peut éliminer l'oxygène et la corrosion est alors contrôlée par un simple ajustement du pH à une valeur suffisamment élevée. Les chromates et les nitrites sont efficaces dans ce cas [29].

Il faut toutefois s'abstenir d'employer les nitrites si les canalisations sont à base de cuivre (ou alliage) car la formation d'ammoniaque est incompatible avec ces matériaux. De même, dans le cas des mélanges antigels (eau + glycol), le glycol est oxydé par les nitrites et les chromates et conduit à la formation d'acides organiques corrosifs. On utilisera dans ce cas un mélange de borax (pH alcalin) et de mercaptobenzothiazol pour les composants en alliage cuivreux. Enfin, pour les circuits ouverts, l'addition de chaux et de polyphosphates est souvent préconisée. Dans le cas de saumures, on utilisera souvent des inhibiteurs organiques [24].

Selon **Saremi et al.** [14] le molybdate est l'un des inhibiteurs de corrosion les plus polyvalents qui s'est avéré capable de contrôler la corrosion de différents métaux et alliages dans une variété de milieux corrosifs. La plupart des inhibiteurs bien connus sont des composés organiques contenant des atomes d'azote, de soufre et d'oxygène. En effet, les composés avec des groupes fonctionnels contenant des hétéro-atomes qui peuvent donner des électrons à une seule paire s'avèrent particulièrement utiles comme inhibiteurs de la corrosion des métaux.

6. Les méthodes d'étude des inhibiteurs de corrosion

6.1. Méthode par perte de masse

Elle consiste à exposer des échantillons de surface S à un milieu corrosif maintenue à température constante pendant un temps déterminé, et à mesurer la différence de masse des échantillons avant et après chaque essai. Cette méthode relativement simple d'utilisation est préférée par rapport à d'autres types d'essais qui nécessitent l'utilisation d'instruments sophistiqués, mais ne permet pas l'approche des mécanismes mis en jeu lors de la corrosion.

6.2. Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques d'étude des inhibiteurs sont celles d'étude de corrosion en générale. Les méthodes et les techniques utilisées pour évaluer l'inhibiteur de corrosion sont la chronopotentiométrie, la résistance de polarisation linéaire et la spectroscopie d'impédance [28].

6.2.1. La chronopotentiométrie

La chronopotentiométrie (mesure du potentiel de corrosion (E_{corr}), ou potentiel d'abandon (E_{ab}), ou encore potentiel en circuit ouvert (E_{co})), consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps à un potentiel imposé. Lorsque le courant global imposé est nul, la courbe $E=f(t)$ obtenue représente l'évolution du potentiel de corrosion spontané en fonction du temps [33]. Sa détermination devient indispensable avant chaque mesure électrochimique [28].

Ce potentiel exprime la tension d'une électrode mesurée par rapport à une électrode de référence. Son évolution dans le temps, fournit une indication sur les changements qui se produisent à la surface de l'électrode.

Le suivi du potentiel en fonction du temps, permet aussi de déterminer le temps de stabilisation et/ou équilibre et de montrer les aptitudes de l'échantillon à la réactivité ou à la passivité.

Ce potentiel est caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales particulier de la nature du milieu, de la concentration et de la température du milieu [28].

6.2.2. Voltampérométrie linéaire : courbes intensité-potentiel (Courbes de polarisation)

Elle permet de confirmer les indications données par l'évolution du potentiel de corrosion et de les préciser en distinguant l'influence de l'inhibiteur sur chacune des réactions élémentaires, anodique et cathodique, à l'électrode, il peut également en utilisant la partie linéaire des transformations semi- logarithmique $E = f(\log i)$, qui permettent d'accéder à la valeur de la densité de courant de corrosion (loi de Tafel).

L'intensité du courant à travers une électrode est une fonction du potentiel E , représentée par une courbe $I = f(E)$, qui est la somme des courants des réactions électrochimiques se déroulant à la surface de l'électrode, gouvernées par la surtension appliquée, qui est l'écart entre le potentiel électrode/solution, E est le potentiel libre des réactions $E_{\text{éq}}$ [28]. Le courant mesuré en présence d'un inhibiteur dépend de la surface

géométrique de l'échantillon et ne donne pas nécessairement la densité de courant de dissolution varie du métal, en particulier si l'adsorption de l'inhibiteur conduit à une localisation du processus de corrosion (taux de recouvrement θ).

Les courbes de polarisation sont déterminées en appliquant un potentiel entre une électrode de travail *WE* et une électrode de référence *RE*.

Un courant stationnaire s'établit après ce certain temps de (*quelques minutes à quelques heures*). Il est mesuré entre l'électrode de travail et une contre électrode *CE* (ou *électrode auxiliaire*) (voir figure II.1).

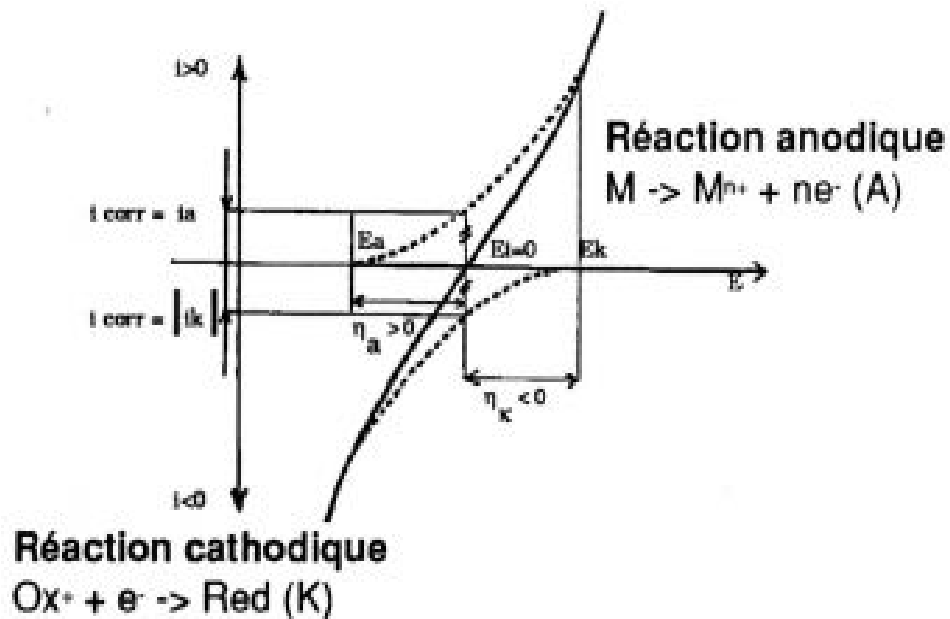


Figure II.1: Courbe de polarisation principe de construction [18].

A titre d'exemple, la figure II.2 présente la représentation schématique de comportement électrochimique d'un matériau passivable [18].

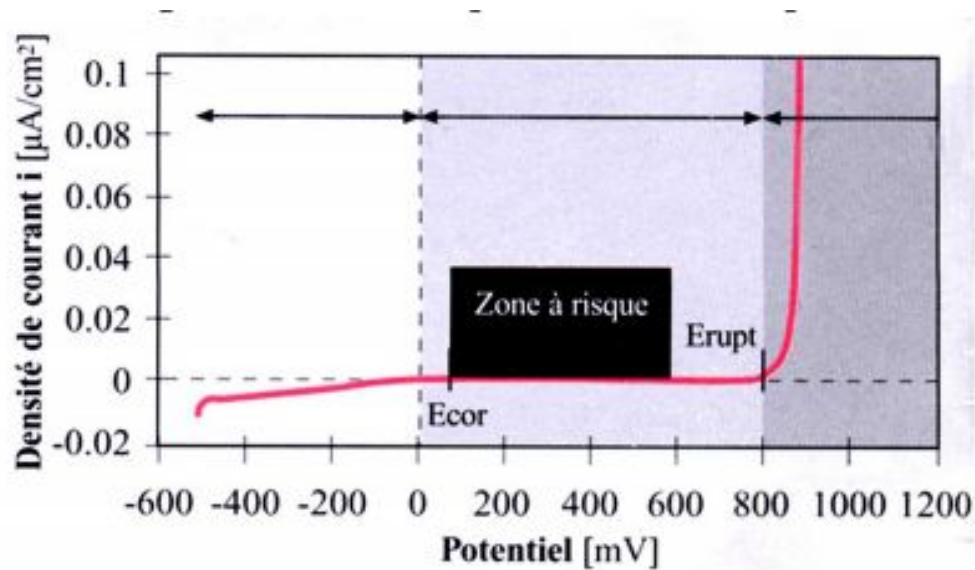


Figure II.2: Exemple de courbe de polarisation [18].

D'un point de vue cinétique, deux modes de contrôle sont distingués, suivant l'étape réactionnelle limitante:

- Le transfert de charge à l'interface métal/électrolyte (activation)
- Le transport de masse de l'espèce électro active ou de produits de réaction [33].

6.2.2.1 Mesure de la vitesse de corrosion

La valeur de la résistance de polarisation peut être obtenue grâce à une polarisation linéaire qui est une technique simple et peu perturbatrice pour l'électrode de travail en acier pour identifier la vitesse de corrosion en extrapolant cette valeur de la résistance de polarisation selon l'équation (1).

$$R_p = \left(\frac{dE}{di} \right)_{E_{corr}} = \beta / i_{corr} \quad (\text{II.1})$$

Le coefficient β (constante de Stern- Gerry) est considéré dans les études électrochimiques lorsque la résistance de polarisation est assimilable à la résistance de transfert de charge et la variation du potentiel comme étant comprise entre 20 mV et 30mV [28].

Les courbes de polarisation approximativement linéaire, caractérise la variation de courant en fonction du potentiel pour de faibles variations de ce dernier ($\Delta E \approx 10\text{mV}$) autour du potentiel de corrosion. La résistance de polarisation R_p et le courant de corrosion i_{corr} sont ensuite déterminés à partir de l'équation (II.1).

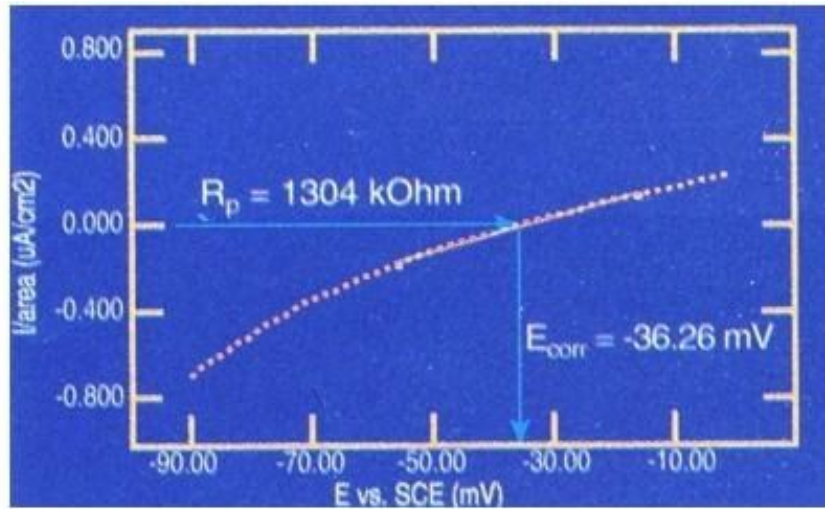


Figure II.3: Détermination de la résistance de polarisation [18]

6.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique fait appel aux analogies qui existent, sous certaines conditions de linéarité et de stabilité du système, entre une réaction électrochimique et un circuit électrique équivalent comportant des résistances et des capacités associées, suivant un schéma plus ou moins complexe qui dépend des différentes étapes intervenant au cours de la réaction. Ce schéma électrique décrit alors le comportement de la chaîne électrochimique lorsqu'elle est soumise à une perturbation temporelle de l'intensité ou du potentiel, de pulsation $2\pi f$, par l'intermédiaire de sa fonction de transfert, un nombre complexe, noté $Z(2\pi f)$, qui dépend de la pulsation $2\pi f$ [33]. Figure II.4

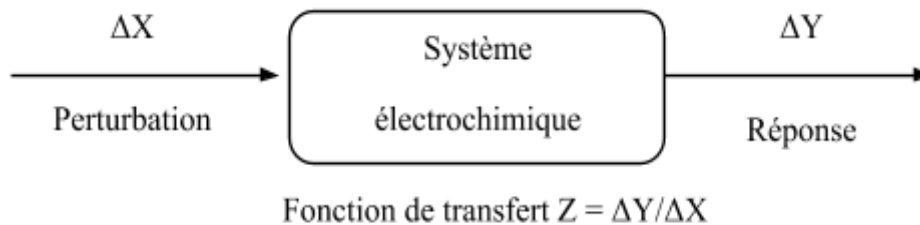


Figure II.4: Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique.

Expérimentalement, cette méthode consiste donc à imposer à une cellule électrochimique, une tension sinusoïdale E de pulsation $2\pi f$ (ou un courant sinusoïdal I) et à mesurer le courant résultant I (ou la tension E). Au cours de cette étude, une perturbation en potentiel a été utilisée. La fonction de transfert correspond alors au rapport de la tension sur le courant à chaque fréquence f du potentiel sinusoïdal. Figure II.5

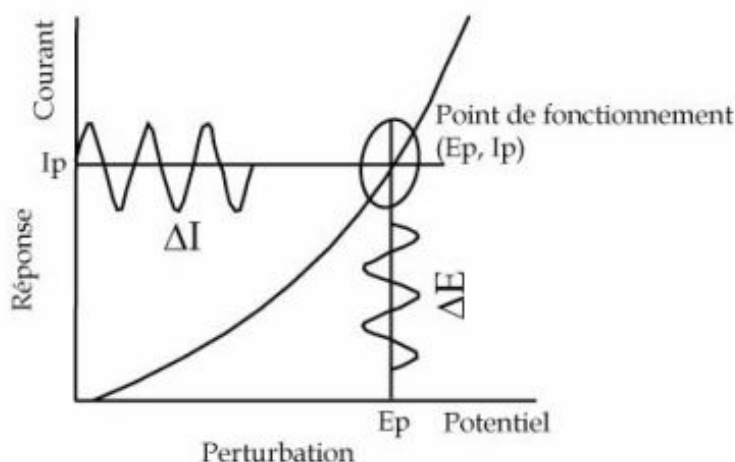


Figure II.5: Schéma de fonctionnement de la SIE représentant la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant [33].

Deux représentations graphiques de la fonction de transfert $Z(2\pi f)$ sont couramment utilisées :

- L'une, en coordonnées cartésiennes, représente la partie imaginaire $-\text{Im } Z(2\pi f)$ en fonction de la partie réelle de la fonction de transfert $\text{Re } Z(2\pi f)$. Il s'agit de la représentation dans le plan de Nyquist.
- L'autre, dans le plan de Bode, représente le logarithme du module de la fonction de transfert $\ln [Z(2\pi f)]$ ainsi que la phase ϕ en fonction du logarithme de la fréquence $\ln(f)$.

7. Différents classes des inhibiteurs

Il existe plusieurs types de classification des inhibiteurs schématisé par la figure II.6. Le plus simple divise les inhibiteurs en inorganiques et organiques. En tenant compte de l'inhibition des réactions électrochimiques partielles, les inhibiteurs peuvent être divisés

en type anodique, cathodique et mixte. Elles seront détaillées dans les sous- paragraphes qui suivent [29].

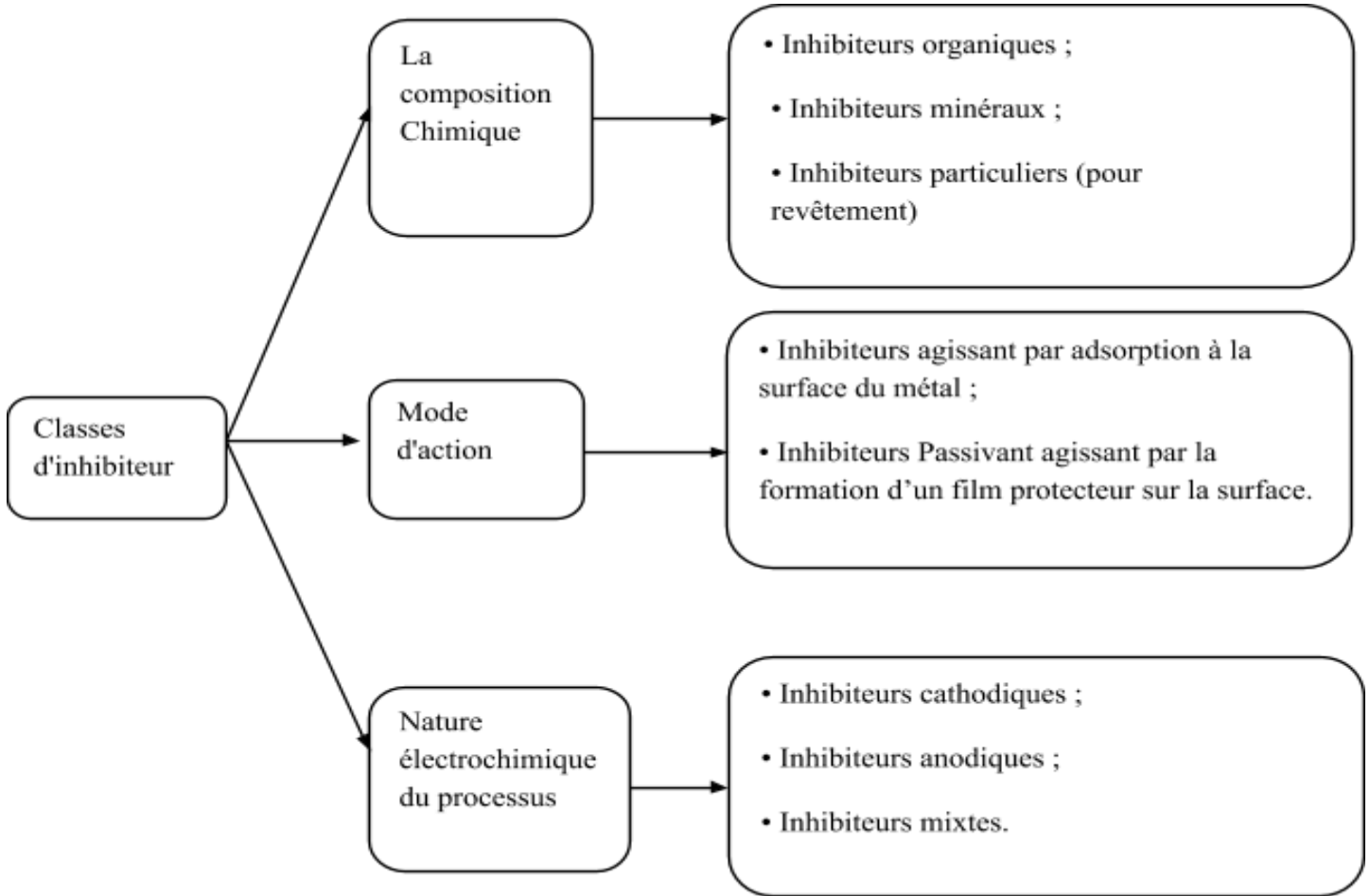


Figure II.6: Diagramme de différentes classes des inhibiteurs.

7.1. Selon leur composition chimique

7.1.1. Les inhibiteurs organiques

Les inhibiteurs organiques représentent un groupe très important d'inhibiteurs de corrosion. L'efficacité des inhibiteurs organiques est liée à la structure, à la concentration et aux propriétés chimiques de la couche formée sur les conditions précisées. L'action d'un inhibiteur organique est le résultat de son adsorption à la surface du matériau. Après cette adsorption à la surface, ils ont une double action ralentissant simultanément les processus anodique et cathodique.

La plupart des ces inhibiteurs ont dans leur structure principalement des atomes d'azote, de soufre ou d'oxygène. Les inhibiteurs qui contiennent du soufre sont plus

efficaces que ceux qui contiennent l'azote, parce que le soufre est un meilleur donneur d'électrons que l'azote. La principale caractéristique de ces inhibiteurs est leur efficacité élevée, même à faible concentration. L'effet inhibiteur augmente souvent avec le poids moléculaire de l'inhibiteur. L'utilisation d'inhibiteurs organiques est préférée pour des raisons d'écotoxicité.

Certains inhibiteurs organiques, comme le nitrite de dicyclohexylamine, peuvent être transportés dans la phase vapeur (inhibiteurs volatils). Dans les zones de condensation, ils subissent une hydrolyse libérant des ions ou benzoate. Ils doivent posséder une tension de vapeur telle qu'ils puissent rapidement saturer des volumes importants. Dans certains cas on peut aussi utiliser des papiers imprégnés (urée + nitrite de sodium).

7.1.2. Les inhibiteurs inorganiques (minéraux)

Ces inhibiteurs minéraux sont utilisés en milieux alcalins et presque jamais en milieux acides. Les molécules minérales se dissocient en solution et les anions et cations assurent en fait l'inhibition. Les chromates, les molybdates, les silicates, les phosphates sont les plus importants inhibiteurs minéraux. Maintenant, l'emploi de la plupart de ces produits est réglementé car ils créent des problèmes pour l'environnement.

7.2. Selon leur mode d'action

Ce mode de classification, consiste à séparer les inhibiteurs par type de mécanisme d'action inter-faciale, c'est-à-dire le mode de leur fixation sur la surface métallique, soit par adsorption, soit par formation d'un film intégrant souvent les produits de corrosion du substrat.

7.2.1. Les inhibiteurs d'adsorption

Entre l'espèce adsorbée et la surface métallique existent deux types de liaisons: liaison électrostatique et liaison chimique, donc deux types distincts d'adsorption: la physisorption et la chimisorption. L'adsorption physique conserve l'identité aux molécules adsorbées. On distingue ici trois types des liaisons : les liaisons de Van der Waals (toujours présentes), les liaisons polaires (dépendant des charges de surface et de l'inhibiteur) et les liaisons hydrogène (s'établissent entre un donneur de liaison hydrogène et un accepteur, uniquement N, O, P porteur de doublets libres).

7.2.2. Les inhibiteurs passivants

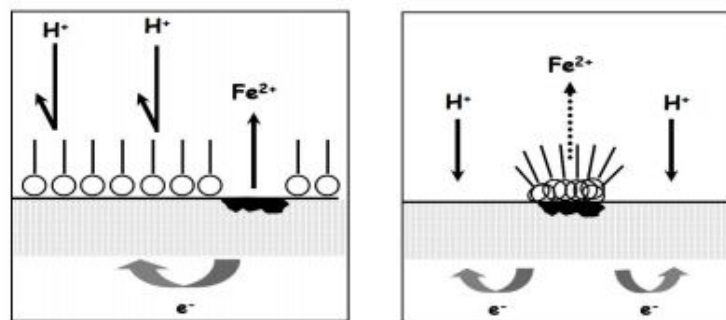
Ces inhibiteurs forment des films de passivation tridimensionnels entre la surface corrodée et les molécules d'inhibiteur. L'inhibition s'appelle aussi inhibition

"d'interphase". Ils sont également incorporés dans les couches barrières et ainsi ces molécules inhibitrices conduisent à des réseaux homogènes et denses présentant de fait une faible porosité et une bonne stabilité. Il existe deux catégories d'inhibiteurs passivants:

- Les ions oxydants comme CrO_4^{2-} qui peuvent passiver l'acier en absence d'oxygène,
- Les ions non oxydants (MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OO}^-$) qui nécessitent la présence d'oxygène et déplacent la réaction cathodique de réduction de ce dernier en favorisant son adsorption à la surface du métal. Tous ces ions se consomment lentement et il est donc nécessaire de contrôler périodiquement la concentration du circuit lors d'utilisation de tels inhibiteurs. La concentration requise en inhibiteur passivant, souvent de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-4} mol/L, dépend en fait de nombreux facteurs tels que la température, le pH, la présence d'ions dépassivants comme Cl^- ou réducteurs comme S_2^- .

7.3. Selon la nature électrochimique du processus

On peut distinguer les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte : l'inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique, qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide), voire les deux à la fois [24].



a) blocage des sites CATHODIQUES

b) blocage des sites ANODIQUES

Figure II.7: Formation des couches barrières (a) cathodiques et (b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide.

7.3.1. Les inhibiteurs anodiques

Leur mode d'action consiste à élever la valeur du potentiel de corrosion du matériau afin de l'amener à une valeur pour laquelle il y a formation d'un film passif protecteur sur l'anode. Même si les inhibiteurs anodiques sont très efficaces et souvent utilisés, ils ont généralement une propriété indésirable: si la teneur en inhibiteur est/ou devient progressivement basse, la surface métallique n'est plus entièrement couverte, et elle fonctionne comme anode, obtenant ainsi une combinaison dangereuse, une petite anode et une grande cathode, conduisant à la corrosion par piqûres. Dans ce cas, l'inhibiteur fait plus de mal que de bien. C'est pour ça que les inhibiteurs anodiques sont souvent désignés comme dangereux. L'ion benzoate semble être une exception parce qu'une très faible concentration d'inhibiteur entraîne seulement la corrosion généralisée [29].

L'ajout dans le milieu un inhibiteur anodique modifie la courbe de polarisation initiale comme indiqué sur la figure II.8

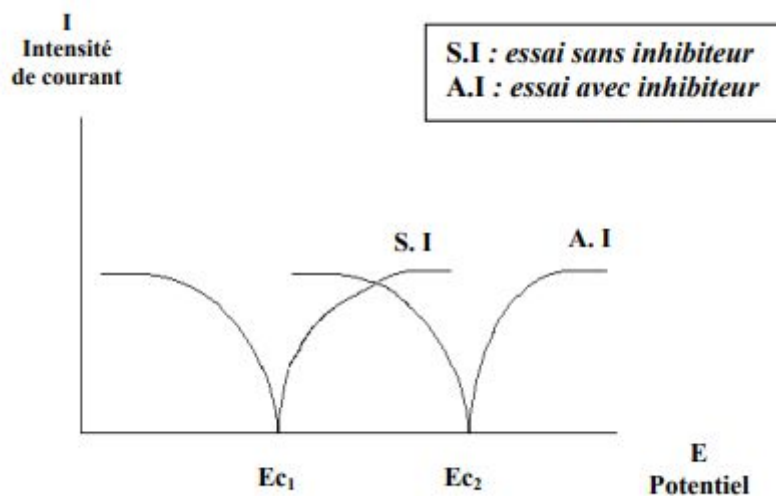


Figure II.8: Effet de l'inhibiteur Anodique sur la courbe de polarisation de l'acier [28].

7.3.2. Les inhibiteurs cathodiques:

L'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. Ce sont généralement des cations qui peuvent migrer vers la surface cathodique, où ils précipitent sous formes de sels basiques ou d'hydroxydes, formant des films adhérents

et compacts. Les inhibiteurs cathodiques incluent des combinaisons de zinc, de nickel, de magnésium, des phosphates alcalins, des combinaisons d'arsenic....

D'après leur mode d'action on observe qu'ils sont utiles dans les environnements très acides. On peut distinguer trois catégories d'inhibiteurs:

- Les poisons cathodiques (ils rendent plus difficile la réduction des ions H^+)
- Les précipités cathodiques (le pH du milieu doit être ajusté afin de ne pas précipiter Les sels sous la forme d'une suspension non protectrice)
- les désoxygénants ou les fixateurs d'oxygène (sulfites (Na_2SO_3) ou l'hydrazine (N_2H_4)) ce ne sont pas, à proprement parler, des inhibiteurs [29].

La courbe de polarisation s'infléchit vers le bas, et le courant de corrosion est réduit comme le montre la figure II.9.

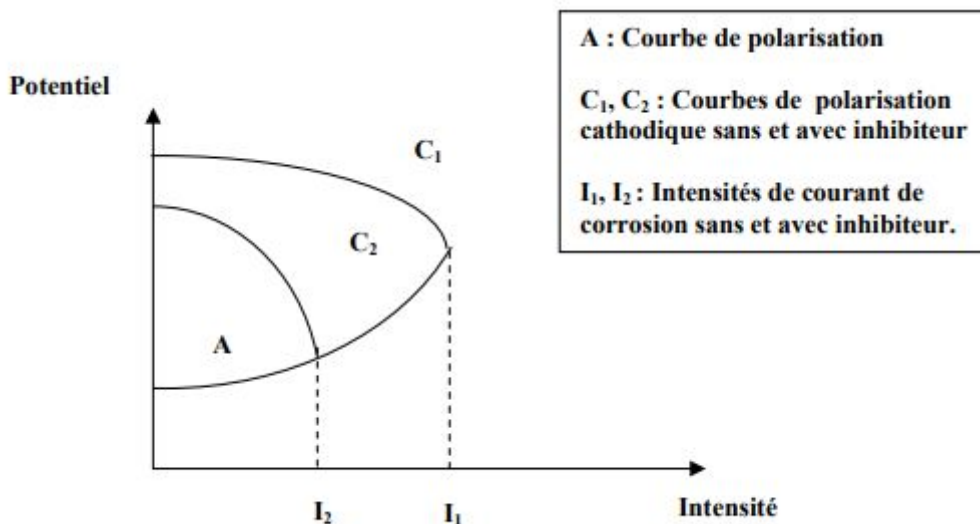


Figure II.9: Effet de l'inhibiteur cathodique sur la courbe de polarisation de l'acier [28].

7.3.3. Les inhibiteurs mixtes:

Seuls quelques-uns des inhibiteurs mentionnés ci-dessus peuvent devenir pleinement effectifs en liaison avec l'oxygène dissous ou avec les sels de calcium. L'ajout simultané de deux inhibiteurs peut donner comme résultat la croissance d'effet inhibiteur et il peut aussi éliminer aux faibles concentrations le risque à la corrosion par piqûres. Un tel inhibiteur consiste souvent en une combinaison d'agent oxydant, comme le nitrate ou les chromates et un non oxydé, mais qui précipite comme orthophosphate ou silicate. Des exemples de tels inhibiteurs sont: le mélange nitrate + benzoate, qui est l'inhibiteur le plus

répandu et efficace pour les radiateurs de l'automobile et un autre exemple est un orthophosphate + chromate, qui est très efficace même en eau salée. Dans d'autres cas, l'inhibiteur mixte est un mélange entre un inhibiteur cathodique et un inhibiteur anodique, tels que les polyphosphates + chromate [29].

La figure II.10 montre le déplacement du potentiel de corrosion en présence d'un inhibiteur cathodique, anodique et mixte.

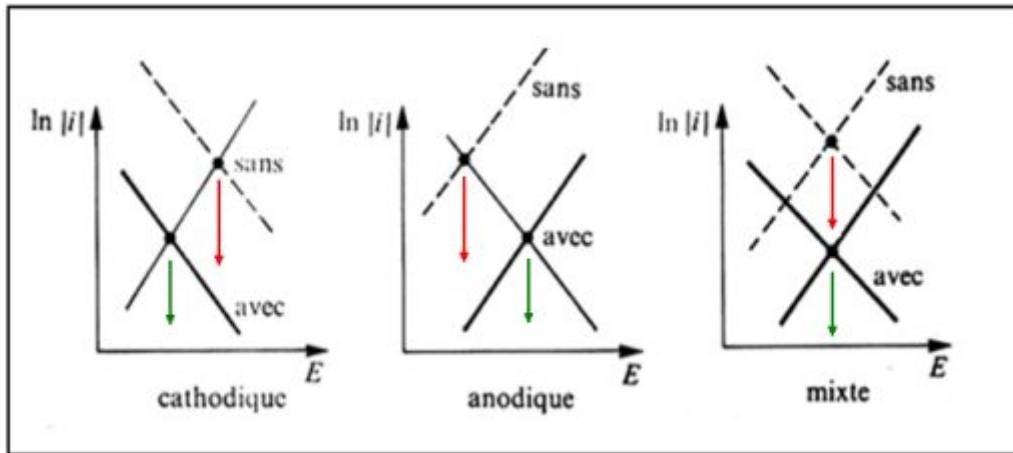


Figure II.10: Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion [29].

8. L'efficacité d'un inhibiteur de corrosion

A l'échelle macroscopique l'efficacité des inhibiteurs de corrosion dépend de la vitesse d'écoulement, de la chimie de la solution, de la température et de la pression. Par contre, elle dépend du nombre de site d'adsorption, de la densité de charge de l'inhibiteur, de la taille des molécules inhibitrices, du mode d'interaction avec la surface du métal et de la structure et de la structure électronique des molécules à l'échelle moléculaire [28].

Les expressions les plus couramment utilisées pour exprimer l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion sont les suivantes [29] :

- Le taux d'inhibition $\tau = (u_0 - u)/(u_0) \times 100$ (II.2)
- Le coefficient d'inhibition $\gamma = (u_0)/u$

Où u_0 représente la mesure de corrosion (perte de masse, intensité de corrosion) en absence d'inhibiteur; u représente la mesure de corrosion en présence d'inhibiteur. On obtient leurs valeurs en utilisant les techniques électrochimiques.

- La concentration minimale efficace (CME), ne fait pas référence au comportement du système en absence d'inhibiteur, mais suppose qu'un critère d'efficacité (vitesse de corrosion maximale admissible) ait été défini.

9. Précédentes études sur l'efficacité des inhibiteurs

Comme cité précédemment dans notre travail (Chapitre I), **Colombo et al.** [6] ont analysé la défaillance par corrosion des tuyaux en acier galvanisé dans un système de refroidissement par eau fermé dans une usine de moulage de préformes en polyéthylène téréphtalate (PET) [6]

Des courbes de polarisation ont été acquises pour une section de tuyau inutilisée en utilisant trois échantillons d'eau collectés comme milieu d'essai. Des essais ont été réalisés à 25°C dans des solutions aérées sous pression atmosphérique avec un appareil adapté. Une configuration classique à trois électrodes a été adoptée avec un fil de platine comme contre-électrode et une électrode au calomel saturé (SCE) comme électrode de référence. Le coupon de tuyau galvanisé a été dégraissé à l'hexane, rincé à l'eau distillée, séché à l'air puis placé au fond de la cellule, avec une surface exposée de 1cm². Avant chaque expérience, le système a été autorisé à se stabiliser au potentiel de circuit ouvert (OCP) pendant 30 min. Les courbes de polarisation ont été enregistrées dans le sens anodique à partir de l'OCP jusqu'à ce que la densité de courant atteigne 1 mA / cm², puis inversées (voir figure II.11).

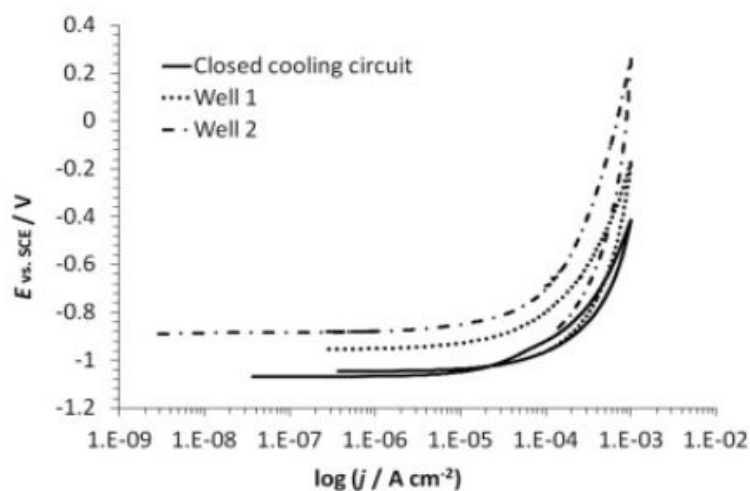


Figure II.11: Courbes de polarisation cyclique d'un nouveau tuyau en acier galvanisé dans les trois échantillons d'eau différents.

I_{corr} a été déterminé par extrapolation Tafel à partir de la branche anodique de la courbe de polarisation, en supposant que le processus cathodique ne change pas. Il a été constaté que le courant de corrosion est légèrement plus élevé pour l'eau du puits 1 que pour l'eau du puits 2, probablement parce que l'eau du puits 2 a une concentration plus élevée de carbonates (par exemple, est plus dure). La corrosion se produit plus lentement dans l'eau plus dure en raison du dépôt de couches protectrices.

Il a été observé également que l'OCP de l'acier galvanisé est plus élevé (plus noble) dans les eaux de puits que dans l'eau de circuit de refroidissement fermé. De plus, le taux de corrosion le plus élevé a été déterminé pour l'eau du circuit de refroidissement fermé, même si sa dureté était similaire à celle de l'eau du puits 2 et que la teneur en chlorure est environ la moitié de celle de l'eau des puits. Comme la vitesse de corrosion du zinc dépend du pH, l'agressivité plus élevée de l'eau en circuit fermé peut être liée au pH plus bas de la solution (pH 4,8). Sur la base d'une analyse métallographique et d'un test électrochimique, un mécanisme de corrosion lié au pH peut ainsi être proposé pour expliquer la défaillance par corrosion des tuyauteries en acier galvanisé.

Dkhireche et al. [35] ont testé Le 2-propargyl-5-o-hydroxyphényltétrazole (PHPT) comme inhibiteur de corrosion pour l'acier à faible teneur en carbone dans de l'eau de refroidissement simulée. Dans un premier temps, l'évaluation du propargyl-hydroxyphényltétrazole (PHPT) en tant qu'inhibiteur et du bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) en tant qu'inhibiteur de croissance microbienne pour l'acier à faible teneur en carbone dans un système d'eau de refroidissement simulé a été étudiée. L'influence de certains paramètres opérationnels sur son efficacité d'inhibition a également été évaluée à l'aide de méthodes électrochimiques comprenant des mesures de polarisation, potentiodynamique, et de spectroscopie d'impédance électrochimique.

La courbe de polarisation cathodique a été enregistrée par polarisation de E_{corr} vers une direction plus négative avec une vitesse de balayage de 1 mV/s. La courbe de polarisation anodique a été enregistrée à partir de E_{corr} en direction positive avec la même vitesse de balayage. Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un appareillage contrôlé par un ordinateur. Pour chaque concentration, trois expériences indépendantes ont été réalisées. Des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été réalisées à l'aide d'un analyseur de fonction de transfert. Toutes les expériences ont été réalisées au potentiel de

circuit ouvert. L'efficacité d'inhibition avec les courbes de polarisation et les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont été évaluée respectivement avec les relations:

$$IE\% = \frac{i^0_{corr} - i_{corr}}{i^0_{corr}} \times 100$$

(II.3)

$$IE\% = \frac{R_{ct} - R^0_{ct}}{R_{ct}} \times 100$$

(II.4)

Où i^0_{corr} et i_{corr} sont les valeurs de densité de courant de corrosion, et R^0_{ct} et R_{ct} sont les valeurs de résistance de transfert de charge en l'absence et en présence d'inhibiteur, respectivement.

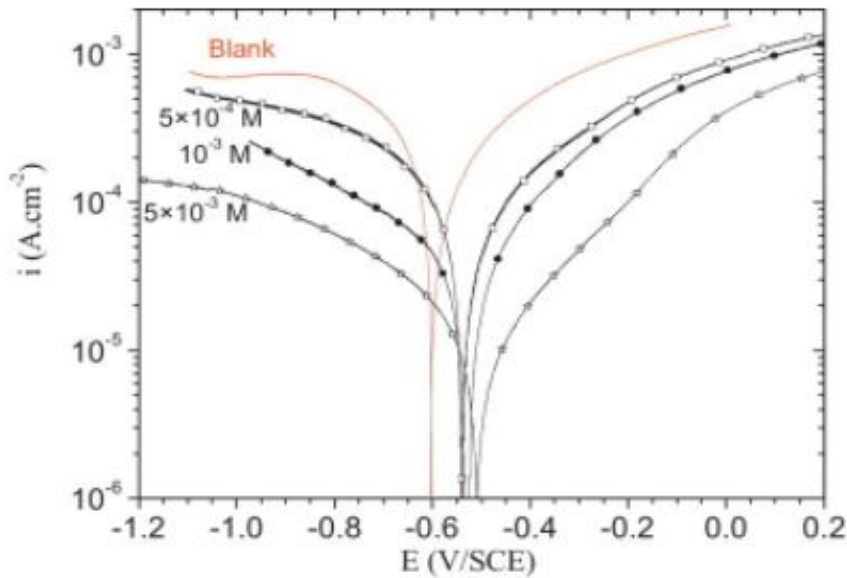


Figure II.12: Courbes de polarisation de l'acier à faible teneur en carbone dans le système d'eau de refroidissement en présence de différentes concentrations de PHPT

On constate que les branches anodiques sont courbes. Cela peut s'expliquer par le dépôt d'un film non passivant sur l'électrode. Alternativement, un pH localisé plus élevé au niveau des sites cathodiques (résultant de la génération d'ions HO^-) peut entraîner un dépôt uniforme d'oxyde de fer hydraté sur la surface de l'électrode.

Afin de confirmer les résultats extraits de la courbe de polarisation et d'acquérir plus d'informations sur les mécanismes de corrosion, des mesures EIS ont été réalisées au potentiel de corrosion.

Les courbes de polarisation ont montré que le PHPT agit comme un inhibiteur de type mixte. On a trouvé que son efficacité d'inhibition augmentait avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur et du temps d'immersion en raison de la formation du film d'inhibiteur sur la surface métallique comme indiqué par les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique. Pour compléter davantage la formulation, un biocide non oxydant a été ajouté. De plus, l'EIS (méthodes de spectroscopie d'impédance électrochimique) a montré que le PHPT forme une couche protectrice sur la surface métallique expliquant. Ainsi, le film de surface contenant du PHPT est suffisamment épais pour indiquer la présence du composé organique mais trop mince pour être observable par SEM en accord avec l'épaisseur de la couche de produit de corrosion. Enfin la présence d'un biocide non oxydant avec PHPT n'affecte pas ses performances inhibitrices et il peut être servi comme composant de base de la formulation pour le système d'eau de refroidissement

Touir et al. [5] ont également fait des études sur l'inhibition de la corrosion dans les circuits de refroidissement. Ils ont étudié l'effet de l'anion phosphonate PHOS sur la corrosion de l'acier ordinaire dans l'eau de refroidissement simulée. À l'aide de mesures de perte de poids, de courbes de polarisation et de spectroscopie d'impédance électrochimique. Le PHOS a été étudié dans la gamme de concentrations de $7,5 \times 10^{-5}$ à 10^{-3} M, Il est à noter que le PHOS est un tensioactif dont la concentration micellaire critique CMC est de $1,3 \times 10^{-2}$ M, la température et le pH ont été ajustés à 32 ± 1 ° C et $7,3 \pm 0,02$, respectivement. L'efficacité d'inhibition (IE%) est définie comme suit:

$$IE\% = \frac{\omega_0 - \omega}{\omega_0} \times 100$$

(II.5)

Où ω_0 et ω sont les valeurs de perte de poids par corrosion après immersion en solution sans et avec PHOS, respectivement

Les valeurs de l'efficacité d'inhibition obtenues à partir des mesures de perte de poids et les mesures électrochimiques à différentes concentrations de PHOS dans de l'eau de refroidissement simulée à 32°C après 24h d'immersion dans la solution agressive ont montré que l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration d'inhibiteur et atteint un maximum à 5×10^{-4} M. Cette efficacité est confirmée par les spectres d'impédance électrochimique. L'inhibiteur a la capacité de réduire la vitesse de corrosion de l'acier ordinaire dans l'eau de refroidissement simulée et qu'il agit comme un inhibiteur bien mélangé. L'adsorption de PHOS sur la surface d'acier ordinaire dans le milieu corrosif obéit à l'isotherme d'adsorption de Langmuir, indiquant que le processus d'inhibition principal se produit par adsorption. Cette adsorption est confirmée par microscopie électronique à balayage. L'efficacité d'inhibition dépend peu de la température et augmente avec le temps d'immersion, l'augmentation des valeurs de pH et de la vitesse de rotation des électrodes. L'ajout de biocide n'affecte pas l'efficacité d'inhibition du PHOS ce qui permet son utilité pour le système de refroidissement de l'eau [5].

Suite aux études mentionnées ci-dessus et plusieurs autres études similaires que nous avons consultées, on constate une grande variété des méthodes d'étude des inhibiteurs. Les plus utilisées sont les mesures de perte de poids, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

10. Avantages et Inconvénients de l'utilisation des inhibiteurs

Comme pour les autres méthodes de contrôle de la corrosion, les inhibiteurs présentent certains avantages et inconvénients [2].

10.1. Les inconvénients: Ils sont généralement associés à la nécessité de développer soigneusement des programmes de traitement et des systèmes de contrôle. Le choix des inhibiteurs de corrosion dépend du type de système de refroidissement par eau: à passage unique, à recirculation ouvert ou fermé. De plus, le durcissement des réglementations environnementales limite le champ d'application des composés à utiliser ainsi que leurs concentrations maximales.

10.2. Les avantages: les avantages de l'application des inhibiteurs de corrosion sont liés à leur efficacité, leur facilité d'utilisation et leurs performances élevées. Ils peuvent également être multifonctionnels, c'est-à-dire empêcher simultanément la corrosion, la

formation de tartre et la croissance bactérienne. Les inhibiteurs de corrosion peuvent être utilisés en conjonction avec d'autres méthodes de contrôle de la corrosion, et parfois l'utilisation de réactifs chimiques est le seul moyen disponible pour réduire les pertes par corrosion.

Un aspect important de l'application des inhibiteurs dans les systèmes de refroidissement industriels consiste à contrôler la corrosion, la formation de tartre et la teneur en inhibiteur dans le système. La commande assure un fonctionnement fiable du système et une application saine et rentable des inhibiteurs. Il existe plusieurs méthodes majeures de contrôle des inhibiteurs. L'une des plus simples est la méthode «après coup», qui repose sur la détermination analytique directe du composant principal de l'inhibiteur. Elle peut être effectuée soit en laboratoire, soit sur un site d'échantillonnage à l'aide d'un équipement portable [2].

Une méthode similaire est le contrôle au moyen de «traceurs». Cette méthode mesure un traceur qui fait partie intégrante de la formulation d'un inhibiteur. Ce traceur peut être un colorant coloré, mais il s'agit le plus souvent d'un matériau inorganique, présent à faible niveau et choisi en raison de la facilité et de la précision de l'analyse et aussi parce qu'il ne se trouve normalement pas à un niveau significatif dans les eaux naturelles. Les traceurs comprennent généralement les phosphates, le lithium et le molybdène. Des analyseurs automatiques, échantillonnant périodiquement le système, assurent une surveillance semi-continue. L'analyse est généralement effectuée par des méthodes chimiques ou colorimétriques conventionnelles. 3D TRASAR, proposé par NALCO, permet une surveillance continue en temps réel et un dosage automatique des inhibiteurs. Il permet également d'effectuer un enregistrement continu des paramètres chimiques et de la gestion des données. TRASAR fonctionne en incorporant un traceur fluorescent dans divers composés inhibiteurs [2].

11. Facteurs affectant l'inhibition de la corrosion

Dans l'évaluation des inhibiteurs de corrosion pour les systèmes d'eau de refroidissement ouverts, la composition chimique de l'eau de recirculation avant et après contamination, les limites de température de fonctionnement, le pH et sa variation, la dose d'inhibiteur requise pour un niveau de contrôle donné, les matériaux utilisés pour la construction des systèmes, et les effets des débits, l'emplacement et les environs des

circuits, doivent être pris en compte. L'effet de la conception des échangeurs de chaleur et des systèmes de tuyauterie doivent également être pris en considération aussi.

12. Alternatives des inhibiteurs verts

Des efforts scientifiques et technologiques importants ont été faits pour contrôler les phénomènes de corrosion mais ils sont toujours contrôlés par l'ajout de produits chimiques qui inhibent leur développement [39]. Malgré les bonnes performances des inhibiteurs organiques, en particulier ceux qui contiennent N, S et O, ont montré une efficacité d'inhibition significative [29]. Mais, malheureusement, la plupart de ces composés sont non seulement coûteux mais aussi toxiques pour les êtres vivants et ont une structure moléculaire stable et non biodégradable, ce qui peut entraîner une pollution de l'environnement et des effets toxiques sur la vie aquatique et éventuellement animale lors du rejet dans l'environnement.

De nos jours, en raison de nouvelles lois restrictives concernant l'environnement, ces composés doivent être non toxiques et biodégradables. Au cours des dernières décennies, l'utilisation de polyphosphates et de triazole phosphonate et de leurs dérivés a fait l'objet d'une attention considérable. Les avantages de ces composés en tant qu'inhibiteurs résident dans l'absence de toxicité. De plus, seuls quelques ppm sont nécessaires pour la protection des grands réseaux d'alimentation en eau [24].

D'autres sels, tels que le gluconate, le molybdate, le sel de zinc et le sel métallique à base d'aluminium, ont été étudiés comme inhibiteurs de corrosion à faible pollution, mais l'efficacité d'inhibition ($\eta\%$) de ces inhibiteurs de corrosion coûteux est unidéal. Le benzotriazole (BTA) et ses dérivés sont une classe d'inhibiteurs de corrosion efficaces pour le Cuivre métal, mais ils ont une certaine toxicité et une faible solubilité dans l'eau, qui limitent leur concentration en milieu corrosif et leur efficacité [39].

Par conséquent, des efforts substantiels ont été faits pour remplacer les matériaux existants par des alternatives écologiques et rentables. A cet égard, des recherches approfondies ont été menées pour étudier l'efficacité d'inhibition des matériaux synthétiques ou naturels, c'est-à-dire les inhibiteurs de corrosion verts, en raison de la nature écologique des extraits de plantes, ces matériaux sont appelés de la sorte. Diverses plantes contiennent des composants organiques avec diverses structures moléculaires qui s'adsorbent fortement sur les surfaces métalliques et inhibent efficacement la corrosion des

métaux; Par exemple, des extraits aqueux de *Cordia latifolia*, de racine de betterave, de curcumine, de *Brassica oleracea*, d' eucalyptus (feuille), d' hibiscus (fleur) et d' agaricus ainsi qu'un extrait éthanolique de *Ricinus communis* des feuilles ont été étudiées [37] pour l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans les systèmes d'eau de refroidissement. En outre, plusieurs extraits d'herbes, notamment *Azadirachta indica*, coquille de *Punica granatum*, fruit de *Momordica charantia*, feuille d' olivier (*Olea europaea* L.), *Carum petroselinum*, *Lupinus*, doum et coquilles d'orange ont été étudiés pour contrôler simultanément la corrosion et la formation de tartre dans les systèmes d'eau de refroidissement [37].

12.1. Inhibiteurs verts proposés pour être utilisé dans les circuits de refroidissement

Mohammadi et Rasepar [37] ont étudié l'efficacité des galles Mazuj de *Quercus infectoria* en tant qu'inhibiteur de corrosion vert pour l'acier doux, pour un traitement efficace des systèmes d'eau de refroidissement.

Mazuj gall est une substance fabriquée par l'abeille *Andricus sternlichti* Bellido sur des arbres *Quercus infectoria* en Iran. L'efficacité de l'extrait de bile de Mazuj pour la corrosion et la formation de tartre dans l'eau de refroidissement simulée a été largement étudiée à l'aide de différentes techniques. Les résultats de ces analyses montrent que l'extrait de galle de Mazuj peut être proposé comme un matériau efficace pour le traitement des systèmes de refroidissement par eau.

Les études d'inhibition de corrosion ont été menées dans de l'eau de refroidissement simulée, préparées en fonction de la composition chimique moyenne des eaux utilisées dans plusieurs systèmes de refroidissement industriels. Les galles de Mazuj ont été collectées dans une forêt de chênes en Iran et, après nettoyage, ont été broyées en poudre fine. La poudre de fiel Mazuj a été mélangée avec du méthanol à un rapport pondéral de 1:10, puis le mélange a été agité dans l'obscurité pendant 3 jours, puis filtré; le méthanol a ensuite été évaporé en utilisant un évaporateur rotatif IKA (Allemagne). L'échantillon a été placé dans un four à 80°C pendant 24 h pour assurer l'élimination complète du méthanol. Enfin, un extrait solide vert a été collecté, mis en poudre et utilisé pour des études d'inhibition de la corrosion.

La polarisation potentiodynamique, la spectroscopie d'impédance électrochimique, les mesures gravimétriques et la spectroscopie ultraviolette-visible (UV-Vis) ont été

utilisées pour étudier l'efficacité et le mécanisme d'inhibition de la corrosion de l'extrait de bile de Mazuj [37]. Le potentiel de corrosion, la densité du courant de corrosion, la vitesse de corrosion et les pentes de Tafel cathodiques et anodiques ont été déterminé par un test de polarisation potentiodynamique a été réalisé pour des échantillons d'acier doux disponibles dans le commerce dans de l'eau de refroidissement simulée en présence et en l'absence de diverses concentrations d' extrait de Bistorta Officinalis.

Il a été observé que 1000 ppm d'extrait de bile de Mazuj fournissaient une efficacité d'inhibition de la corrosion prometteuse de 94,3%. Selon les études d'adsorption et la spectroscopie UV-Vis. L'efficacité d'inhibition de l'extrait peut être principalement attribuée à la formation de Fe^{2+} insoluble complexes sur la surface de l'acier obéissant au modèle isotherme de Langmuir et se comportant comme un inhibiteur de corrosion de type anodique. Il est conclu que l'extrait de galle de Mazuj peut être proposé comme un inhibiteur vert efficace de la corrosion de l'acier doux dans l'eau de refroidissement.

L'effet d'extrait de Camellia sinensis (thé vert), le temps d'immersion et la température sur la corrosion de l'acier doux dans 1,0 M HCl a été étudié par gravimétrie et électrochimiquement au moyen de techniques de perte de poids et de polarisation potentiodynamique respectivement. **Hassan et al.** [38] visaient à optimiser l'efficacité d'inhibition de la corrosion du Camellia sinensis extraire en utilisant une modélisation de la méthodologie de surface de réponse (RSM). Après l'optimisation, les paramètres cinétiques et thermodynamiques ont été réalisés. L'efficacité d'inhibition s'est avérée augmenter avec l'augmentation de la température et de la concentration des extraits ainsi que du temps d'immersion en conséquence; l'adsorption chimique de l'extrait d'inhibiteur sur la surface métallique a été proposée.

Mohammadi et Rasepar. [37] ont également étudié l'efficacité l'extrait de Bistorta Officinalis comme un inhibiteur de corrosion vert des systèmes de refroidissement. La plante Bistorta Officinalis a été récoltée dans une forêt en Iran. Son rizhome a été nettoyé et rincé à l'eau, séché et broyé sous forme de poudre. Ensuite, la poudre de Bistorta Officinalis et le méthanol ont été mélangés dans un rapport pondéral de 1:10. Le mélange a été placé sur un agitateur dans une pièce sombre pendant trois jours pour être bien mélangé. Dans l'étape suivante, le mélange a été filtré sur papier filtre pour éliminer son contenu solide. Après filtration, une solution rouge foncé est restée et son méthanol a été éliminé par un évaporateur rotatif IKA. Lorsque presque tout le méthanol s'est évaporé, le gel résultant a été placé dans un four à 80 ° C pendant 24 h pour évaporer le méthanol

restant dans le gel. Le solide rouge restant a été broyé en poudre pour être utilisé comme Bistorta Officinalis extrait pour les études sur la corrosion. La composition chimique de l'eau de refroidissement simulée a été préparée sur la base des études effectuées sur plusieurs eaux de refroidissement dans différentes industries et des tentatives ont été faites pour sélectionner la composition moyenne des eaux de refroidissement.

Les résultats de cette étude ont démontré, l'efficacité de la corrosion et de l'inhibition du tartre de l'extrait de Bistorta Officinalis dans l'eau de refroidissement simulée était de 93 et 99,5% respectivement, ce qui révèle que cet extrait a une performance significative pour la prévention de la corrosion et de la formation de tartre dans l'eau de refroidissement..

Récemment, **Belakhmima et al.** [39] ont utilisé (gluconate de sodium (SG) associé au bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB)) , une formulation non toxique comme un inhibiteur de corrosion respectueux de l'environnement dans les solutions de dégivrage dans lesquelles le gluconate de sodium est un composant principal. Le gluconate de sodium (SG) est un produit commercial et a été utilisé comme inhibiteur de corrosion . Le bromure de cetyltriméthylammonium (C 19 H 42 BrN), est un produit commercial, courtoisement acheté auprès de FLUKA Company (Danemark), sa pureté est de 96% et a été utilisé comme inhibiteur de corrosion et de biofilm. L'objectif de cette étude était de développer un inhibiteur multi-composants acceptable par des composés organiques SG / CTAB (Formulation) qui inhiberait simultanément la corrosion, le tartre et les micro-organismes dans le système d'eau de refroidissement. L'étude a été réalisée avec l'eau de refroidissement simulée.

À l'aide de techniques électrochimiques et analyse SEM/EDX. Les courbes de polarisation ont montré que cette formulation agit comme un inhibiteur de type mixte. Son efficacité d'inhibition s'est avérée augmenter avec l'augmentation du pH, de la rotation des électrodes et du temps d'immersion et la valeur maximale était de 99% à 48 h d'immersion en raison de la formation du film inhibiteur sur la surface métallique comme indiqué par spectroscopie d'impédance électrochimique des mesures. De l'analyse de surface, il ressort que les molécules de formulation suppriment le processus de corrosion en formant un film protecteur sur la surface métallique qui empêche la pénétration du milieu corrosif. Cependant, la formulation prend ses performances à haute température et en présence de produits de corrosion. Enfin, les observations SEM/EDX ont confirmé que la formulation

était un inhibiteur de corrosion, de tartre et de micro-organismes après 15 jours d'immersion. Les avantages de cet inhibiteur consistent en une biodégradabilité et un impact nul sur l'environnement.

(Liu et al.) [1] ont réalisé une étude qui consiste à optimiser la composition des inhibiteurs, cette étude a été menée pour développer les composés inhibiteurs pour atténuer simultanément ces problèmes. Les inhibiteurs d'eau ont tendance à être combinés pour atteindre une efficacité élevée et être plus respectueux de l'environnement. Il a été admis dans la littérature que les résidus de biocide augmentent les taux de corrosion, alors les auteurs ont mené leur étude pour savoir quels sont les effets du biocide sur la corrosion et les performances des inhibiteurs de tartre lors de la composition de trois types d'inhibiteurs. Les inhibiteurs de monomères, tels que le sodium d'acide polyaspartique (PASP), l'acide aminotriméthylène phosphonique (ATMP) et le chlorure de benzyldiméthyltétradécylammonium (BDTAC), ont d'abord été étudiés pour obtenir les plages de concentrations appropriées. Les travaux de recherche ont confirmé que le sodium d'acide polyaspartique (PASP) était un bon additif organique dans l'anodisation de l'alliage de magnésium, qui était un agent vert de traitement de l'eau avec des propriétés de non-phosphore, sans azote, non-pollution et entièrement biodégradation avec une bonne inhibition anticorrosion du métal. Une conception de réseau orthogonal (OAD) a été utilisée pour obtenir la composition optimale du composé inhibiteur. Les conditions appliquées du composé inhibiteur, telles que le pH, la température, l'ion calcium et le radical bicarbonate ont également été optimisées. Les résultats ont indiqué que la composition optimale du composé inhibiteur se composait de 40mg/l d'ATMP, 20mg/l de PASP, 80mg/l de BDTAC et 2mg/l de sel de zinc. Les performances du composé inhibiteur étaient supérieures aux inhibiteurs uniques séparément, ce qui suggérait qu'il y avait un effet synergique entre les inhibiteurs. Le composé inhibiteur avait de bonnes performances d'inhibition de la corrosion, d'inhibition du tartre et d'action bactéricide aux plages de pH et de température de 6,5 à 9 et 30 à 70°C respectivement. Le composé inhibiteur avait la plus grande tolérance de l'ion calcium et du radical bicarbonate.

13. Commentaires sur différents articles étudiés plus hauts

D'après les recherches étudiées précédemment et l'étude des articles on constate qu'il existe plusieurs méthodes pour étudier l'efficacité des inhibiteurs. La spectroscopie d'impédance électrochimique et la méthode par courbes de polarisation sont souvent

utilisées. Certains chercheurs utilisent plusieurs méthodes dans une étude, d'autres utilisent qu'une seule méthode par exemple mesures par perte de poids.

Les inhibiteurs synthétiques restent les plus efficaces avec des pourcentages allant de 90 jusqu'à 99% contre la corrosion malgré leur toxicité sont souvent utilisés, vu leur facilité d'utilisation puisque ils sont achetés sur leur marché prêts à l'emploi.

Les inhibiteurs de nature BIO sont aussi efficaces et peuvent être utilisés dans les circuits de refroidissement, d'ailleurs plusieurs inhibiteurs verts sont proposés, ils sont la dernière tendance grâce à leur non toxicité.

L'inconvénient de ses inhibiteurs est leur préparation qui n'est pas difficile mais prend beaucoup de temps avant d'être utilisés, mais leur source reste quand-même la plus disponible c'est la nature.

CONCLUSION

La corrosion des circuits de refroidissements industriels a été étudiée ainsi que son influence sur le fonctionnement de l'Industrie. Les principales conclusions sont décrites ci-dessous.

- Les circuits de refroidissement souffrent de trois problèmes principaux: L'entartrage, l'encrassement biologique et la corrosion.
- La corrosion des circuits de refroidissement peut se présenter au niveau du métal sous deux différents types uniforme ou généralisée, mais les deux sont destructifs.
- La température, le pH jouent un rôle important sur le développement de la corrosion des circuits.
- La chimie de l'eau circulant dans les circuits est un facteur de corrosion tout aussi important.
- Il existe plusieurs méthodes de lutte contre la corrosion mais l'inhibition reste la meilleure et la plus efficace vu sa rapidité, simplicité et son faible coût.
- Parmi toutes les méthodes d'étude d'efficacité, les méthodes électrochimiques sont les plus utilisées grâce à leur fiabilité.
- Le prétraitement de l'eau des circuits de refroidissement est une étape essentielle pour la prévention contre la corrosion.
- Les inhibiteurs de corrosion synthétiques sont les plus utilisés vu leur efficacité élevée, mais ils sont super toxiques pour la vie animale et humaine.
- Ils existent plusieurs inhibiteurs de nature biologique à base de plantes et qui sont proposés pour être utilisés dans les circuits de refroidissement.

- Les extraits de plantes sont devenus importants et acceptables pour l'environnement, source facilement accessible et renouvelable pour une vaste gamme d'inhibiteurs. Elles ont les sources d'ingrédients riches qui ont une efficacité d'inhibition très élevée.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1]: Liu. F. , Lu. X., Yang. W., Lu. J., Zhong. H., Chang. X., Zhao. CH., “ Optimizations of inhibitors compounding and applied conditions in simulated circulating cooling water system”, (313), p18 - p27, (2013)

[2]: Chirkunov. A., Kuznetsov. Y., “Corrosion Inhibitors in Cooling Water Systems”, Chapter 4, (Moscow, Russia), Edit (Zahid Amjad et Konstantinos D. Demadis), p85-p105, (2015).

[3]: Tourir. R., Dkhireche. N., Ebn Touhami. M., Lakhrissi, M., Lakhrissi. B., Sfaira M., “Corrosion and scale processes and their inhibition in simulated cooling water systems by monosaccharides derivatives: Part I: EIS study”, 249(3), p922-p928, (2009).

[4]: Rahmani. Kh., Jadidian. R., Haghtalab. S., “Evaluation of inhibitors and biocides on the corrosion, scaling and biofouling control of carbon steel and copper–nickel alloys in a power plant cooling water system”, (393), p174-p185 (2016).

[5]: Tourir. R., Dkhireche. N., Ebn Touhami. M., Sfaira. M., Senhaji. O., Robin J.J., Boutevin.B., Cherkaoui. M., “Study of phosphonate addition and hydrodynamic conditions on ordinary steel corrosion inhibition in simulated cooling water”, 122(1), p1-p91, (2010).

[6]: Colombo. A., Oldani. L., Trasatti. S.P, “Corrosion failure analysis of galvanized steel pipes in a closed water cooling system”, (84), p46-p58, (2018).

[7]: Cristiani. P., Perboni. G., “Antifouling strategies and corrosion control in cooling circuits”(97), p120-p126, (2014).

[8]: Harrington. C., Baron-Wiechec. A., Burrows. R., Holmes. R., Clark. R., Walters. S., Martin. TL., Springell. R., Öijerholm. J., Becker. R., Gillén. P., Torella. R., Lo Piccolo. E, “Chemistry and corrosion research and development for the water cooling circuits of European DEMO” 146(Part A), p478-p481, (2019).

[9]: GTF Climatisation Chauffage, “Le refroidissement industriel en bref”, (<https://www.gtf30.com/froid-industriel-commercial/refroidissement-industriel-en-bref>), En ligne.

[10]: Suezwaterhandbook, “Circuits de refroidissement”, (<https://www.suezwaterhandbook.fr/eau-et-generalites/quelles-eaux-a-traiter-pourquoi/les-eaux-industrielles/circuits-de-refroidissement>), En ligne

[11]: Djediai. H., “Traitement et conditionnement des eaux de process”, (Cours Génie des Procédés de l’environnement), Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf-Oran, (2017).

[12]: Rochdi. A., Tourir. R., El Bakri. M., Ebn Touhami. M., Bakkali. S., Mernari. B., “Protection of low carbon steel by oxadiazole derivatives and biocide against corrosion in simulated cooling water systems”, 3(1), p233-p242, (2015).

[13]: Wikipedia, “Encrassement biologique”, (https://fr.wikipedia.org/wiki/Encrassement_biologique#:~:text=L'encrassement%20biologique%20ou%20bio,fr%C3%A9quent%20avec%20de%20l'eau).

- [14]: Saremi. M., Dehghanian. C., Mohammadi Sabet. M., “The effect of molybdate concentration and hydrodynamic effect on mild steel corrosion inhibition in simulated cooling water”, 48 (6), p1404-p14012, (2009).
- [16]: Colyn. G., “La corrosion des éléments métalliques dans la construction en bois”, Université catholique de Louvain, (1999).
- [17]: Rubio. D., López-Galindo. C., Casanueva. J., Nebot. E., “Monitoring and assessment of an industrial antifouling treatment. Seasonal effects and influence of water velocity in an open once-through seawater cooling system”, 62(1,2), p378-p387, (2014).
- [18]: Colon. P., Grosgeat-Balayre ., “La Corrosion”, Société Francophone des Biomatériaux Dentaires (SFBD), (2010).
- [21]: Chinogurei. C, Master “Propriétés inhibitrices de l’huile de cade sur la corrosion de l’aluminium”, Université Badji Mokhtar-Annaba, (2018).
- [22]: Takenouti. H., Gabrielli. C., “Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion. Techniques stationnaires ”, Essais et expertise en corrosion et vieillissement, Techniques d’ingénieur, (2010)
- [23]: Rahmani. Kh., “Reducing water consumption by increasing the cycles of concentration and Considerations of corrosion and scaling in a cooling system”, (114), p849-p856, (2017)
- [24]: Bouali. I., Thèse “Étude d’inhibiteurs de corrosion métallique à base d’orthophosphates de zirconium lamellaires fonctionnalisés : synthèse, caractérisations et applications”, Université de Lorraine, France, (2018)
- [25]: Hélie. M., “Matériaux métalliques et phénomènes de corrosion”, Université d’Evry - Val d’Essonne, Département Sciences des Matériaux, Génie des Matériaux.
- [26]: NACE International Glossary of Corrosion-Related Terms, (2010)
- [27]: Chaussadent. T., “Inhibiteurs de corrosion pour la protection des aciers dans le béton, Département Matériaux et Structures”, Paris, (2016).
- [28]: Khoukhi. F., “Etude de l’efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (Eau, huile, Gaz)”, Université de Boumerdes, (2008).
- [29]: Constantin. F., Thèse de doctorat “Etude de l’efficacité d’inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement”, Université de Pitesti-Roumanie, institut national des sciences appliquées de Lyon-France, (2011).
- [33]: Muller. J., Thèse “Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate”, Université Paris Est – Créteil,(2010).
- [35]: Dkhireche. N., Dahami. A., Rochdi. A., Hmimou. J., Touir. R., Ebn Touhami. M., El Bakri. M., El Hallaoui, A., Anouar. A., Takenouti. H., “Corrosion and scale inhibition of low carbon steel in cooling water systems by 2-propargyl-5-o-hydroxyphenyltetrazole”, 19 (6), p1996-p2003, (2013).

[36]: [37]: Mohammadi, Z., Rahsepar, M., “Characterization of Mazuj galls of *Quercus infectoria* tree as green corrosion and scale inhibitor for effective treatment of cooling water systems”, 44, p2139-p2155, (2017).

[38]: Hassan. N., Ali. S., Ebrahim. A., El-Adawi. H., “Performance evaluation and optimization of *Camellia sinensis* extract as green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium”, 6, (2019).

[39]: Belakhmima. RA., Dkhireche. N., Touir. R., Ebn Touhami. M., “Development of a multi-component SG with CTAB as corrosion, scale, and microorganism inhibitor for cooling water systems”, 152, p85-p94, (2015).

