



**HAL**  
open science

# Etude expérimentale du comportement thermochimique des fluides géothermaux et des corrosions induites

Marie Poulain

► **To cite this version:**

Marie Poulain. Etude expérimentale du comportement thermochimique des fluides géothermaux et des corrosions induites. Génie des procédés. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2019. Français. NNT : 2019PAUU3024 . tel-02470777

**HAL Id: tel-02470777**

**<https://theses.hal.science/tel-02470777>**

Submitted on 7 Feb 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THÈSE

UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

École doctorale des sciences exactes  
et de leurs applications

Soutenue le 14 novembre 2019

Présentée par

**Marie POULAIN**

pour obtenir le grade de docteur

de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour

**Spécialité : Génie des Procédés**

## ETUDE EXPERIMENTALE DU COMPORTEMENT THERMOCHIMIQUE DES FLUIDES GEOTHERMAUX ET DES CORROSIONS INDUITES

### MEMBRES DU JURY

#### RAPPORTEURS

- M. Christophe COQUELET      Professeur / Mines ParisTech
- M. Thomas DUGUET          Chargé de recherche - HDR / INP Toulouse

#### EXAMINATEURS

- M. Vincent GERBAUD          Directeur de recherche - CNRS / INP Toulouse
- Mme. Karine BALLERAT      Ingénieur de recherche - HDR / Université de Clermont-Ferrand

#### ENCADRANTS

- M. Jean-Paul SERIN          Maître de conférences - HDR / Université de Pau et des Pays de l'Adour
- M. Jean-Charles DUPIN      Maître de conférences - HDR / Université de Pau et des Pays de l'Adour

#### DIRECTEURS

- M. Pierre CEZAC              Professeur / Université de Pau et des Pays de l'Adour
- M. Hervé MARTINEZ          Professeur / Université de Pau et des Pays de l'Adour





# Remerciements

Je tiens à adresser mes premiers remerciements aux membres de mon jury de thèse. Merci à Christophe Coquelet et Thomas Duguet d'avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse. Merci à Vincent Gerbaud d'avoir accepté de présider ce jury. Merci à Karine Ballerat-Busserolles d'avoir accepté de participer à ce jury en qualité d'examinatrice. Merci enfin à Justine Mouchot d'avoir pris part à ce jury de thèse en tant qu'invitée. J'ai particulièrement apprécié les échanges constructifs que nous avons pu avoir lors de la soutenance et vous remercie à nouveau pour vos commentaires et conseils pertinents.

Je souhaite ensuite remercier plus particulièrement mes deux directeurs de thèse, Pierre Cézac et Hervé Martinez. Pierre, merci de m'avoir fait confiance sur ce sujet de thèse auquel je n'étais pourtant pas prédestinée. Hervé, merci de m'avoir convaincue de faire cette thèse, c'était ma plus belle expérience. Je vous remercie infiniment pour votre soutien constant tout au long de ces trois années et votre bienveillance à mon égard. J'ai énormément appris à vos côtés et je saurai m'en servir pour la suite.

Je remercie également Jean-Paul Serin et Jean-Charles Dupin d'avoir participé à l'encadrement de ce travail. Merci pour votre disponibilité, votre écoute et vos conseils et merci de supporter mon petit caractère (parfois depuis plus de 7 ans !).

Je souhaite remercier toutes les personnes qui m'ont apporté leur aide technique et/ou scientifique durant cette thèse. Je pense à François, Marc, Franck, Jean-Michel, Jean-Bernard, Arnaud, Cyril... merci pour votre disponibilité.

Merci à tous les membres du LaTEP, de l'ENSGTI et de l'IPREM pour votre accueil chaleureux, pour tous les bons moments passés ensemble. Une pensée spéciale pour Jean-Michel qui a égayé plus d'une de mes longues soirées de rédaction au labo ! Je pense aussi à tous les doctorants que j'ai croisés de près ou de loin durant de ces trois années. Je n'oublierai rien de tous les moments passés avec chacun d'entre vous que ce soit au labo ou encore en soirées... !

Bien évidemment, je souhaite réserver quelques lignes pour les belles rencontres que cette thèse m'a permis de faire. Spéciale dédicace à ceux qui ont rendu ces trois années encore plus agréables. Hamdi, merci pour ta patience et ton aide. Marion, merci pour ta fraîcheur et

ton soutien. Paulo, merci pour nos débats enflammés et nos échanges toujours constructifs. Simon, mon « collègue d'en face », merci d'avoir supporté mes vocalises tantôt sur Céline Dion, tantôt sur Booba. Enfin, José et Esther, on a commencé ensemble et on a fini ensemble. Le trio de choc, merci vraiment à tous les deux d'avoir rendu ces trois années plus belles encore par votre gentillesse et votre bonne humeur.

Je ne peux pas écrire ces remerciements, sans penser à mes amies d'enfance. Vous n'étiez pas là par la présence le jour de la soutenance mais vous m'avez accompagné par la pensée comme tout au long de ces années d'études où nous avons choisi des voies différentes mais où les liens ne se sont jamais rompus. Merci d'être là.

Pour finir, merci à ma famille. Merci d'être venus me soutenir le jour de la soutenance bien sûr. Mais surtout, et par-dessus tout, merci de m'avoir toujours encouragé à suivre ma voie, merci de ne m'avoir jamais rien imposé, merci d'avoir respecté mes choix, merci de m'avoir toujours soutenue et d'être toujours présents dans les bons comme dans les mauvais moments. Ce n'était pas gagné d'avance mais si j'en suis là aujourd'hui, c'est en partie grâce à vous et vous rendre fiers était mon plus beau cadeau.

# Etude expérimentale du comportement thermochimique des fluides géothermaux et des corrosions induites

## Résumé

Le dimensionnement des échangeurs de chaleur dans les installations géothermiques nécessite d'avoir une bonne connaissance des fluides géothermaux et des équilibres gaz/liquide. La présence de gaz dans les échangeurs diminue leur efficacité. Il est donc essentiel d'éviter le dégazage. La description des équilibres gaz/liquide est possible grâce à l'utilisation des modèles thermodynamiques dont les paramètres sont optimisés à partir de données expérimentales. Ainsi, l'acquisition de données de solubilité de gaz dans les saumures est primordiale. De plus, les fluides géothermaux contiennent de nombreux sels et des gaz dissous constituant un environnement agressif pour les matériaux utilisés dans les installations. La résistance à la corrosion doit être évaluée afin de sélectionner les matériaux adéquats pour les échangeurs de chaleur.

La première partie de ce travail de thèse a consisté à reproduire les conditions rencontrées dans les sous-sols du Fossé Rhénan dans un pilote expérimental dédié à la caractérisation des équilibres gaz/liquide sous haute pression et haute température. La solubilité du dioxyde de carbone a été mesurée dans des saumures synthétiques contenant principalement du chlorure de sodium NaCl, du chlorure de calcium CaCl<sub>2</sub> et du chlorure de potassium KCl à 50, 100 et 150°C entre 1 et 20 MPa.

La seconde partie de ce travail s'est focalisée sur l'étude de la corrosion de matériaux dans les environnements CO<sub>2</sub>-saumures sous haute température et haute pression. Pour cela un nouveau pilote expérimental destiné à ce type d'étude a été développé au cours de cette thèse. La surface des matériaux exposés a ensuite été caractérisée par différentes méthodes expérimentales telles que la Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnement X (XPS) et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB). Différents mécanismes de formations de produits de corrosion de nature plus ou moins protectrice en fonction de la température et de la composition des matériaux ont notamment pu être mis en avant.

# Experimental study of thermochemical behaviour of geothermal fluids and induced corrosions

## Abstract

The design sizing of heat exchangers in geothermal installations requires a good knowledge of geothermal fluids and gas/liquid equilibrium. The efficiency of heat exchangers is affected by the presence of gas. It is therefore essential to avoid degassing. Thermodynamic models are used to describe gas/liquid equilibrium. Nevertheless, model parameters are fitted from experimental data. Thus, the acquisition of gas solubility data in brine is fundamental. Moreover, geothermal fluids contains many corrosive species regarding materials. Material corrosion resistance has to be studied to ensure the better choice for heat exchangers.

The first part of this PhD consisted in reproducing subsoil conditions of Upper Rhine Graben in a device used to characterize gas/liquid equilibrium at high pressure and high temperature. Carbon dioxide solubility has been measured in two synthetic brines containing sodium chloride NaCl, calcium chloride CaCl<sub>2</sub> and potassium chloride KCl at 50, 100 and 150°C from 1 to 20 MPa.

The second part of this work was focused on the corrosion study of material in CO<sub>2</sub>-brine environment at high temperature and high pressure. A new experimental pilot has been developed to conduct corrosion studies. Then, the surface of exposed material was characterized with different technics: X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Scanning Electron Microscopy (SEM)... The obtained results allow a better understanding of the formation of corrosion products. The nature of the corrosion product is controlled by the temperature and the composition of the material.

# Tables des matières

<b>Introduction et contexte de l'étude</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1. Etude bibliographique</b>	<b>9</b>
I. Etude thermodynamique des équilibres CO <sub>2</sub> -saumures à haute température et haute pression	10
I.1. Méthodes et techniques d'analyse	10
I.1.1. Méthodes synthétiques	10
I.1.2. Méthodes analytiques	11
I.2. Mesure de la solubilité du CO <sub>2</sub> dans des solutions aqueuses à haute température et haute pression	12
I.2.1. Données expérimentales de la littérature	12
I.2.2. Evolution de la solubilité en fonction de différents paramètres	28
I.3. Conclusions	30
II. Etude de la corrosion des matériaux dans les saumures à haute température et haute pression	32
II.1. La corrosion dans les équipements géothermaux	32
II.1.1. Les fluides géothermaux	32
II.1.2. Les différents types de corrosion	33
II.1.3. Paramètres des eaux géothermales influençant la corrosion	37
II.2. Les matériaux utilisés en géothermie	43
II.2.1. La microstructure	43
II.2.2. Les aciers au carbone	45
II.2.3. Les aciers inoxydables	46
II.2.4. Les alliages à base de nickel	49
II.2.5. Les matériaux au titane	50
II.2.6. Propriétés mécaniques des matériaux	50
II.3. Tests de corrosion géothermale	52
II.3.1. Dispositifs expérimentaux	52
II.3.2. Procédure de mesure et d'identification de la corrosion géothermale	54
II.4. Précédentes investigations à Soultz-sous-Forêts	62
II.5. Conclusions	67

## **Chapitre 2. Matériels et méthodes \_\_\_\_\_ 69**

I.	Etude thermodynamique des équilibres CO <sub>2</sub> -saumures à haute température et haute pression _____	73
I.1.	Matériel expérimental _____	73
I.2.	Méthode expérimentale _____	75
I.2.1.	Protocole de préparation du pilote _____	75
I.2.2.	Protocole d'analyse d'un échantillon par titration _____	76
II.	Etude de la corrosion des matériaux dans les saumures à haute température et haute pression _____	81
II.1.	Dispositif et protocole expérimental _____	81
II.2.	Méthodes d'analyse pour l'étude des matériaux corrodés _____	88
II.2.1.	Métallographie _____	88
II.2.2.	Electrochimie _____	88
II.2.3.	Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnement X (XPS) _____	90
II.2.4.	Microscopie Electronique à Balayage _____	96
III.	Conclusions _____	98

## **Chapitre 3. Résultats de l'étude thermodynamique des équilibres CO<sub>2</sub>-saumures à haute température et haute pression \_\_\_\_\_ 99**

I.	Validation de la méthode expérimentale _____	100
II.	Etude de la solubilité du CO <sub>2</sub> dans les saumures à haute température et haute pression _____	106
II.1.	Etude du système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CaCl <sub>2</sub> _____	106
II.2.	Etude du système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CaSO <sub>4</sub> _____	109
II.3.	Etude du système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-mélange de sel _____	111
III.	Conclusions _____	121

## **Chapitre 4. Résultats de l'étude de la corrosion des matériaux dans les systèmes CO<sub>2</sub>-saumures à haute température et haute pression \_\_\_\_\_ 123**

I.	Etude de la corrosion d'un acier doux DC01 _____	125
I.1.	Microstructure de l'acier doux DC01 _____	125
I.2.	Etude de la préparation de surface des coupons _____	126
I.3.	Etude de la corrosion des coupons _____	132
I.3.1.	Analyse visuelle _____	132
I.3.2.	Analyse XPS _____	134

I.3.3.	Etude microscopique _____	143
I.3.4.	Perte de masse _____	146
I.4.	Etude électrochimique _____	149
II.	Etude de l'acier inoxydable 304L _____	151
II.1.	Microstructure de l'acier inoxydable 304L _____	151
II.2.	Etude de la corrosion des coupons _____	152
II.2.1.	Analyse visuelle des coupons _____	152
II.2.2.	Analyse XPS _____	153
II.2.3.	Perte de masse _____	162
III.	Conclusions _____	164

## **Conclusion générale et perspectives \_\_\_\_\_ 167**

## **Références bibliographiques \_\_\_\_\_ 173**

## **Annexes \_\_\_\_\_ 189**

### **Annexes du Chapitre 1 : Etude Bibliographique**

<b>Annexe 1-1.</b>	Données expérimentales de solubilité de la littérature pour CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O _____	191
<b>Annexe 1-2.</b>	Données expérimentales de solubilité de la littérature pour le système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-NaCl _____	193
<b>Annexe 1-3.</b>	Données expérimentales de solubilité de la littérature pour le système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CaCl <sub>2</sub> _____	194
<b>Annexe 1-4.</b>	Données expérimentales de solubilité de la littérature pour le système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-KCl _____	194
<b>Annexe 1-5.</b>	Données expérimentales de solubilité de la littérature pour le système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-MgCl <sub>2</sub> _____	195
<b>Annexe 1-6.</b>	Données expérimentales de solubilité de la littérature pour le système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> _____	195
<b>Annexe 1-7.</b>	Données expérimentales de solubilité de la littérature pour le système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-MgSO <sub>4</sub> _____	195
<b>Annexe 1-8.</b>	Données expérimentales de solubilité de la littérature pour le système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> _____	195

## **Annexes du Chapitre 2 : Matériels et méthodes**

<b>Annexe 2-1.</b> Cahier des charges du pilote destiné aux études de corrosion des matériaux en milieu aqueux _____	196
<b>Annexe 2-2.</b> Calcul des incertitudes de mesure _____	198
<b>Annexe 2-3.</b> Contraintes imposées aux composantes pour les éléments carbone, calcium, chlore, manganèse, azote, sodium, oxygène et silicium détectés par XPS lors de l'analyse des matériaux _____	204
<b>Annexe 2-4.</b> Contraintes imposées aux composantes pour les éléments fer, chrome et nickel détectés par XPS lors de l'analyse des matériaux _____	205

## **Annexes du Chapitre 4 : Résultats de l'étude de corrosion**

<b>Annexe 4-1.</b> Table des compositions déterminées par XPS des différentes préparations de l'acier DC01 _____	206
<b>Annexe 4-2.</b> Table des compositions déterminées par XPS de l'acier DC01 exposé à 50°C _____	207
<b>Annexe 4-3.</b> Table de composition déterminée par XPS de l'acier DC01 (zone en phase gazeuse) exposé à 50°C _____	208
<b>Annexe 4-4.</b> Table des compositions déterminées par XPS de l'acier DC01 exposé à 100°C _____	209
<b>Annexe 4-5.</b> Table de composition déterminée par XPS de la préparation 4 de l'acier inoxydable 304L _____	210
<b>Annexe 4-6.</b> Table des compositions déterminées par XPS de l'acier inoxydable 304 L exposé à 50°C _____	211
<b>Annexe 4-7.</b> Table des compositions déterminées par XPS de l'acier inoxydable 304 L exposé à 100°C _____	212

# Liste des figures

## Figures de l'introduction et du contexte de l'étude

- Figure 1.** Ressources géothermiques en France \_\_\_\_\_ 3
- Figure 2.** Part des énergies renouvelables dans la production d'électricité mondiale en 2016  
\_\_\_\_\_ 4
- Figure 3.** Illustrations des centrales de géothermie haute énergie en France ; Centrale de Bouillante en Guadeloupe ; Centrale de Soultz-sous-Forêts en Alsace ; Centrale de Rittershoffen en Alsace \_\_\_\_\_ 5

## Figures du Chapitre 1 : Etude bibliographique

- Figure 1-1.** Schéma illustrant les différentes étapes d'une titration pour la détermination de la solubilité du CO<sub>2</sub> en phase aqueuse \_\_\_\_\_ 11
- Figure 1-2.** Données expérimentales de solubilité disponibles dans la littérature pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O à 50°C entre 1 et 20 MPa \_\_\_\_\_ 14
- Figure 1-3.** Données expérimentales de solubilité disponibles dans la littérature pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O à 100°C entre 1 et 20 MPa \_\_\_\_\_ 15
- Figure 1-4.** Données expérimentales de solubilité disponibles dans la littérature pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O à 150°C entre 1 et 20 MPa \_\_\_\_\_ 16
- Figure 1-5.** Répartition des données de solubilité du CO<sub>2</sub> dans les solutions salées avec du NaCl disponibles dans la littérature en fonction de la température et de la pression \_\_\_\_\_ 17
- Figure 1-6.** Données de solubilité du CO<sub>2</sub> disponibles dans la littérature à 50°C et 100°C dans des solutions d'eau pure et d'eau contenant 1 mol.kgw<sup>-1</sup> de NaCl et 2 mol.kgw<sup>-1</sup> de NaCl \_\_\_\_\_ 18
- Figure 1-7.** Répartition des données de solubilité du CO<sub>2</sub> dans les solutions salées avec du CaCl<sub>2</sub> disponibles dans la littérature en fonction de la température et de la pression \_\_\_\_\_ 19
- Figure 1-8.** Données de solubilité du CO<sub>2</sub> disponibles dans la littérature à 50°C et 100°C dans des solutions d'eau pure et d'eau contenant 0,33 mol.kgw<sup>-1</sup> de CaCl<sub>2</sub>, 0,67 mol.kgw<sup>-1</sup> de CaCl<sub>2</sub> et 1 mol.kgw<sup>-1</sup> de CaCl<sub>2</sub> \_\_\_\_\_ 20
- Figure 1-9.** Données de solubilité du CO<sub>2</sub> disponibles dans la littérature à 50°C et 100°C dans des solutions d'eau pure et d'eau contenant 0,5 mol.kgw<sup>-1</sup> de KCl et 1 mol.kgw<sup>-1</sup> de KCl \_\_\_\_\_ 21

<b>Figure 1-10.</b> Données de solubilité du CO <sub>2</sub> de la littérature obtenues à 59°C dans l'eau de formation de Weyburn _____	24
<b>Figure 1-11.</b> Données de solubilité du CO <sub>2</sub> de la littérature obtenues à 50°C dans les eaux synthétiques PR1 et PR2 et à 55°C dans l'eau naturelle de Mont Simon ____	25
<b>Figure 1-12.</b> Données de solubilité du CO <sub>2</sub> de la littérature obtenues à 50°C, 100°C et 150°C par Ahmadi et Chapoy _____	26
<b>Figure 1-13.</b> Données de solubilité du CO <sub>2</sub> dans les mélanges salés obtenues par Li et al. à 59°C, Zhao et al. à 50°C et Ahmadi et Chapoy à 50°C _____	27
<b>Figure 1-14.</b> Données de solubilité du CO <sub>2</sub> dans une solution aqueuse de NaCl seul à différentes concentrations puis avec ajout de 0,01 mol.kgw <sup>-1</sup> de CaSO <sub>4</sub> à 50°C et 0,087 MPa _____	28
<b>Figure 1-15.</b> Influence de la température et de la pression sur la solubilité du CO <sub>2</sub> dans l'eau pure. Les données représentées ont été mesurées à 50°C, 100°C et 150°C _____	28
<b>Figure 1-16.</b> Influence de la quantité de NaCl sur la solubilité du CO <sub>2</sub> à 100°C _____	30
<b>Figure 1-17.</b> Corrosion uniforme observée en tête de puits géothermal _____	34
<b>Figure 1-18.</b> Exemples de corrosion par piqûres et par crevasses dans des installations _____	36
<b>Figure 1-19.</b> Mécanisme de la corrosion par piqûres par les ions chlorures _____	39
<b>Figure 1-20.</b> Diagramme de phase Fer-Carbone et microstructure observée par microscopie _____	44
<b>Figure 1-21.</b> Test de corrosion en laboratoire dans un autoclave _____	53
<b>Figure 1-22.</b> Pilote de Soultz-sous-Forêts _____	54
<b>Figure 1-23.</b> Evolution de la densité de courant en fonction du potentiel _____	56
<b>Figure 1-24.</b> Courbes de polarisation des aciers inoxydables et d'un alliage à base de nickel à 80°C placés dans l'eau salée de Soultz-sous-Forêts _____	58
<b>Figure 1-25.</b> Images MEB de la morphologie des produits de corrosion formés à la surface d'un acier au carbone après différents temps d'exposition à une solution de NaCl à 80°C saturée en CO <sub>2</sub> _____	60

## **Figures du Chapitre 2 : Matériels et méthodes**

<b>Figure 2-1.</b> Schéma du pilote expérimental pour l'étude thermodynamique _____	73
<b>Figure 2-2.</b> Courbe de titration conductimétrique et pH-métrique du dosage des ions carbonate dans un système avec les ions calcium _____	78
<b>Figure 2-3.</b> Courbe de titration pH-métrique du dosage des ions carbonate dans un système sans ions calcium _____	78

<b>Figure 2-4.</b> Photographie du pilote destiné aux études de corrosion_____	82
<b>Figure 2-5.</b> Photographies d'un autoclave vu de côté, vu de dessus, de la bride _____	83
<b>Figure 2-6.</b> Photographies d'un insert en PTFE et de son positionnement dans l'autoclave _____	83
<b>Figure 2-7.</b> Photographies du système de support des coupons et de son positionnement dans l'autoclave _____	84
<b>Figure 2-8.</b> Photographie du système d'engrenage permettant l'agitation_____	85
<b>Figure 2-9.</b> Photographie du circuit de chargement des fluides _____	85
<b>Figure 2-10.</b> Photographie du montage pour les analyses électrochimiques _____	89
<b>Figure 2-11.</b> Coupon métallique placé dans le porte échantillon pour les mesures électrochimiques _____	90
<b>Figure 2-12.</b> Processus de photoionisation et de désexcitation de l'ion photoionisation; désexcitation par effet Auger ; désexcitation par fluorescence X_____	93
<b>Figure 2-13.</b> Spectromètre XPS K-alpha et sa boîte à gants _____	94
<b>Figure 2-14.</b> Interactions électrons-matière : électron rétrodiffusé ; électron secondaire ; émission d'un photon X ; émission d'un électron Auger _____	96

### **Figures du Chapitre 3 : Résultats de l'étude thermodynamique**

<b>Figure 3-1.</b> Comparaison des données expérimentales obtenues dans cette étude avec les données disponibles dans la littérature pour le système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O à 50°C et le système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-NaCl à 1 mol.kgw <sup>-1</sup> à 50°C_____	102
<b>Figure 3-2.</b> Comparaison des données expérimentales obtenues avec les données disponibles dans la littérature pour le système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CaCl <sub>2</sub> à 1 mol.kgw <sup>-1</sup> à 50°C_____	104
<b>Figure 3-3.</b> Comparaison des données expérimentales obtenues avec les données disponibles dans la littérature pour le système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CaCl <sub>2</sub> à 1 mol.kgw <sup>-1</sup> à 100°C_____	105
<b>Figure 3-4.</b> Résultats des valeurs de solubilité du CO <sub>2</sub> mesurées dans l'eau contenant 1 mol.kgw <sup>-1</sup> de CaCl <sub>2</sub> comparées avec les données de la littérature entre 1 et 5 MPa à 50°C et 150°C et comparaison données obtenues à 50, 100 et 150°C entre 1 et 5 MPa _____	108
<b>Figure 3-5.</b> Comparaison des données expérimentales obtenues pour le système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CaSO <sub>4</sub> à 3,6 mmol.kgw <sup>-1</sup> avec les données expérimentales mesurées et celles disponibles dans la littérature pour le système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O à 50°C entre 1 et 5 MPa _____	110

**Figure 3-6.** Comparaison des données expérimentales de solubilité du CO<sub>2</sub> à 50°C obtenues dans cette étude pour la Saumure 1 et dans l'étude d'Ahmadi et Chapoy 2018 \_\_\_\_\_ 119

**Figure 3-7.** Données expérimentales de solubilité du CO<sub>2</sub> dans les mélanges salés à 50, 100 et 150°C \_\_\_\_\_ 120

#### **Figures du Chapitre 4 : Résultats de l'étude de corrosion**

**Figure 4-1.** Micrographes présentant la microstructure ferritique de l'acier DC01 \_\_\_\_ 125

**Figure 4-2.** Evolution de la concentration atomique des éléments en fonction de la préparation de surface des échantillons \_\_\_\_\_ 127

**Figure 4-3.** Evolution des spectres de survol de l'acier DC01 en fonction de la préparation de surface des échantillons \_\_\_\_\_ 128

**Figure 4-4.** Evolutions des spectres de cœur du carbone C 1s, du silicium Si 2p, de l'oxygène O 1s et du fer Fe 2p en fonction des différentes préparations de surface testées sur l'acier DC01 \_\_\_\_\_ 131

**Figure 4-5.** Photographies des coupons avant et après exposition au fluide géothermal à 50°C, 2 MPa et différents temps d'exposition \_\_\_\_\_ 132

**Figure 4-6.** Photographies des coupons avant et après exposition au fluide géothermal à 100°C, 2 MPa et différents temps d'exposition \_\_\_\_\_ 133

**Figure 4-7.** Evolutions des spectres de cœur du carbone C 1s, de l'oxygène O 1s, du fer Fe 2p<sub>3/2</sub> et du calcium Ca 2p de l'échantillon DC01 pour la préparation 4 et différents temps d'exposition au fluide géothermal à 50°C et 2 MPa \_\_\_\_ 137

**Figure 4-8.** Evolutions des spectres de cœur du carbone C 1s, du fer Fe 2p<sub>3/2</sub>, de l'oxygène O 1s et du calcium Ca 2p d'une zone en phase aqueuse et d'une zone en phase gazeuse de l'échantillon DC01 exposé au fluide géothermal à 50°C et 2 MPa pendant 500 heures \_\_\_\_\_ 138

**Figure 4-9.** Evolutions des spectres de cœur du carbone C 1s, de l'oxygène O 1s, du fer Fe 2p<sub>3/2</sub> et du calcium Ca 2p de l'échantillon DC01 pour la préparation 4 et différents temps d'exposition au fluide géothermal à 100°C et 2 MPa \_\_\_\_ 141

**Figure 4-10.** Images MEB de la surface des échantillons DC01 corrodés à 50°C après 1h, 48h et 500h d'immersion dans le fluide géothermal \_\_\_\_\_ 144

**Figure 4-11.** Images MEB de la répartition des cristaux à la surface de l'échantillon DC01 exposé pendant 500h au fluide géothermal à 50°C \_\_\_\_\_ 144

**Figure 4-12.** Images MEB de la surface de la zone de corrosion en phase gazeuse de l'échantillon DC01 exposé pendant 500h au fluide géothermal à 50°C \_\_\_\_ 145

<b>Figure 4-13.</b> Images MEB de la surface des échantillons DC01 corrodés à 50°C après 1h, 48h et 500h d'immersion dans le fluide géothermal _____	146
<b>Figure 4-14.</b> Pertes de masse de l'échantillon DC01 exposé au fluide géothermal dans différentes conditions _____	147
<b>Figure 4-15.</b> Courbes de Tafel de l'acier DC01 à 50 et 100°C dans l'eau synthétique _	149
<b>Figure 4-16.</b> Mécanisme de corrosion de l'acier au carbone DC01 dans le fluide géothermal _____	150
<b>Figure 4-17.</b> Micrographe présentant la microstructure austénitique de l'acier inoxydable 304L _____	151
<b>Figure 4-18.</b> Photographies des coupons avant et après exposition au fluide géothermal saturé en CO <sub>2</sub> à 50 et 100°C pendant différents temps d'exposition _____	152
<b>Figure 4-19.</b> Spectres de cœur du carbone C 1s, du silicium Si 2p, de l'oxygène O 1s, du fer Fe 2p, du chrome Cr 2p et du nickel Ni 2p pour l'acier inoxydable 304L ayant subi la préparation 4 _____	155
<b>Figure 4-20.</b> Evolutions des spectres de cœur du carbone C 1s, du fer Fe 2p <sub>3/2</sub> , du chrome Cr 2p <sub>3/2</sub> et de l'oxygène O 1s de l'échantillon 304L pour la préparation 4 et différents temps d'exposition au fluide géothermal à 50°C et 2 MPa _____	158
<b>Figure 4-21.</b> Evolutions des spectres de cœur du carbone C 1s, du fer Fe 2p <sub>3/2</sub> , du chrome Cr 2p <sub>3/2</sub> et de l'oxygène O 1s de l'échantillon 304L pour la préparation 4 et différents temps d'exposition au fluide géothermal à 100°C et 2 MPa _____	161
<b>Figure 4-22.</b> Pertes de masse de l'échantillon 304L exposé au fluide géothermal dans différentes conditions _____	162
<b>Figure 4-23.</b> Mécanisme de corrosion de l'acier inoxydable 304L dans le fluide géothermal _____	163

# Liste des tableaux

## Tableaux de l'introduction et du contexte de la thèse

- Tableau 1.** Composition du fluide issu du puits de production GPK-2 à Sultz-sous-Forêts \_\_\_\_\_ 7
- Tableau 2.** Composition majoritaire des eaux type Na-Ca-K-Cl du Fossé Rhéna \_\_\_\_\_ 8

## Tableaux du Chapitre 1 : Etude bibliographique

- Tableau 1-1.** Composition majoritaire de l'eau de formation de Weyburn \_\_\_\_\_ 23
- Tableau 1-2.** Composition des saumures synthétiques et naturelles \_\_\_\_\_ 25
- Tableau 1-3.** Composition de l'eau étudiée par Ahmadi et Chapoy \_\_\_\_\_ 26
- Tableau 1-4.** Classement des fluides géothermaux selon leur corrosivité \_\_\_\_\_ 33
- Tableau 1-5.** Composition chimique des aciers au carbone \_\_\_\_\_ 46
- Tableau 1-6.** Composition chimique d'un acier inoxydable ferritique \_\_\_\_\_ 47
- Tableau 1-7.** Composition chimique d'un acier inoxydable martensitique \_\_\_\_\_ 47
- Tableau 1-8.** Composition chimique d'un acier inoxydable austénitique \_\_\_\_\_ 48
- Tableau 1-9.** Composition chimique d'un acier duplex \_\_\_\_\_ 49
- Tableau 1-10.** Composition chimique d'un alliage à base de nickel \_\_\_\_\_ 50
- Tableau 1-11.** Composition chimique d'un matériau au titane \_\_\_\_\_ 50
- Tableau 1-12.** Propriétés mécaniques des matériaux utilisés en géothermie \_\_\_\_\_ 51
- Tableau 1-13.** Données électrochimiques des métaux exposés au fluide géothermal de Sultz-sous-Forêts \_\_\_\_\_ 58
- Tableau 1-14.** Energies de liaison des orbitales C 1s, O 1s, Fe 2p et Ca 2p caractéristiques des dépôts de carbonate répertoriées dans la littérature \_\_\_\_\_ 62
- Tableau 1-15.** Résultats et observations des tests de corrosion réalisés sur les aciers au carbone pour les eaux du Fossé Rhéna \_\_\_\_\_ 64
- Tableau 1-16.** Résultats et observations des tests de corrosion réalisés sur les aciers inoxydables pour les eaux du Fossé Rhéna \_\_\_\_\_ 65
- Tableau 1-17.** Résultats et observations des tests de corrosion réalisés sur les alliages à base de nickel et de titane pour les eaux du Fossé Rhéna \_\_\_\_\_ 66

## Tableaux du Chapitre 2 : Matériels et méthodes

- Tableau 2-1.** Produits chimiques utilisés dans le cadre de la thèse \_\_\_\_\_ 70
- Tableau 2-2.** Composition des saumures étudiées \_\_\_\_\_ 71
- Tableau 2-3.** Composition des matériaux utilisés dans le cadre de la thèse \_\_\_\_\_ 72

<b>Tableau 2-4.</b> Différentes étapes lors de la titration du CO <sub>2</sub> dans des solutions aqueuses salées sans ou avec ions Ca <sup>2+</sup>	79
--	----

### **Tableaux du Chapitre 3 : Résultats de l'étude thermodynamique**

<b>Tableau 3-1.</b> Résultats expérimentaux obtenus pour la validation du protocole d'utilisation du pilote et de la titration pH-métrique pour les systèmes CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O et CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-NaCl à 1 mol.kgw <sup>-1</sup> à 50°C	101
---	-----

<b>Tableau 3-2.</b> Comparaison entre les données expérimentales obtenues dans cette étude et les données expérimentales obtenues par Messabeb pour les systèmes CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O et CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-NaCl à 1 mol.kgw <sup>-1</sup> à 50°C	103
---	-----

<b>Tableau 3-3.</b> Comparaison entre les données expérimentales obtenues dans cette étude et les données expérimentales obtenues par Messabeb pour le système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CaCl <sub>2</sub> à 1 mol.kgw <sup>-1</sup> à 50°C	104
---	-----

<b>Tableau 3-4.</b> Résultats expérimentaux obtenus pour la validation du protocole d'utilisation du pilote et de la conductimétrique pour le système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CaCl <sub>2</sub> à 1 mol.kgw <sup>-1</sup> à 100°C	105
---	-----

<b>Tableau 3-5.</b> Résultats expérimentaux obtenus pour le système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CaCl <sub>2</sub> à 1 mol.kgw <sup>-1</sup>	106
---	-----

<b>Tableau 3-6.</b> Résultats expérimentaux obtenus pour le système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CaSO <sub>4</sub> à 3,6 mmol.kgw <sup>-1</sup> à 50°C entre 1 et 5 MPa	109
--	-----

<b>Tableau 3-7.</b> Comparaison des données interpolées pour le système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CaSO <sub>4</sub> à 3,6 mmol.kgw <sup>-1</sup> avec les données expérimentales de cette étude pour le système CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O à 50°C	110
--	-----

### **Tableaux du Chapitre 4 : Résultats de l'étude de corrosion**

<b>Tableau 4-1.</b> Conditions expérimentales des tests de vieillissement des matériaux	124
---	-----

<b>Tableau 4-2.</b> Préparations de surface testées pour l'acier DC01	126
---	-----



# Introduction et contexte de l'étude

Les activités humaines (habitation, industries, transports...) sont à l'origine de l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre. En effet, la concentration de dioxyde de carbone, principal gaz à effet de serre, dans l'atmosphère est passée de 325,68 ppm en 1970 à 369,55 en 2000 pour atteindre 408,52 ppm en 2018.<sup>1</sup> L'augmentation de la concentration des gaz à effet de serre participe grandement au réchauffement de la planète et au changement climatique. De nombreux scientifiques et de plus en plus de citoyens, alertent les gouvernements pour mettre en œuvre des mesures permettant d'endiguer ce phénomène. L'accord de Paris sur le climat, obtenu à l'issue de la COP21 organisée en 2015, a permis de définir les engagements de nombreux états dans la lutte contre le changement climatique.<sup>2</sup> L'un des objectifs vise à réduire les émissions de gaz à effet de serre, en particulier le CO<sub>2</sub>, en limitant sa concentration dans l'air pour la stabiliser à 450 ppm et limiter l'élévation de la température de la planète en deçà de 2°C d'ici 2100.<sup>2</sup>

Assurer la transition énergétique grâce au développement des énergies propres et renouvelables est une des solutions envisagées pour limiter les émissions de gaz à effet de serre et lutter contre le réchauffement climatique. En France, en 2015, les énergies renouvelables représentaient 14,9% de la consommation finale brute d'énergie. Depuis 2005, la croissance importante des énergies renouvelables (+ 48 %) est due au développement de certaines filières (éolien, biocarburants, pompes à chaleur). L'objectif fixé par la France en 2020 est de passer à 23 % d'énergie produite issue de sources renouvelables.<sup>3</sup>

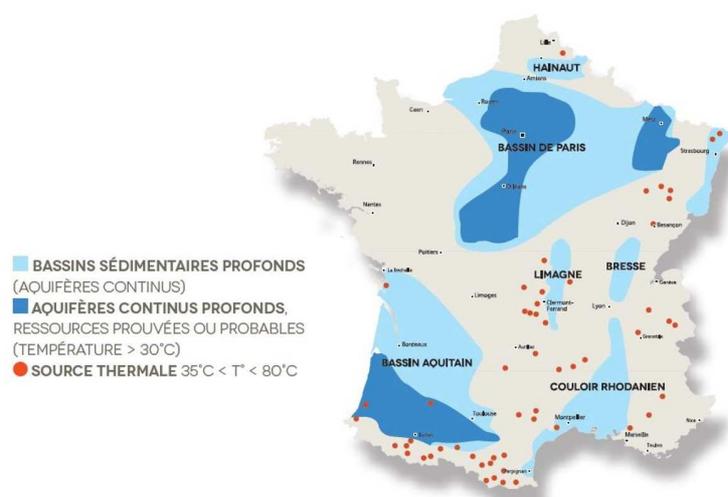
Parmi les filières renouvelables, la géothermie permet d'exploiter la chaleur contenue dans le sous-sol. Elle présente un grand intérêt du fait de ses nombreux atouts. En effet, la géothermie est une énergie locale. Elle est le plus souvent consommée à l'endroit où elle est produite et engendre donc peu ou pas de perte d'énergie ou de pollution due au transport.<sup>4</sup> C'est également une énergie disponible en permanence puisqu'elle est indépendante des conditions climatiques. Elle peut aussi être exploitée en tout point de la planète. Il convient toutefois de noter que les structures géologiques ou encore les températures des sources rencontrées conditionnent les catégories de géothermie (basse, moyenne ou haute énergie) pouvant être utilisées.<sup>5</sup> Enfin, cette énergie renouvelable est considérée comme propre car les rejets en CO<sub>2</sub> sont généralement faibles.<sup>6</sup>

La géothermie permet de produire principalement de la chaleur mais également de l'électricité lorsque la température de la source est élevée. On parle de géothermie conventionnelle lorsqu'il s'agit d'exploiter les réservoirs naturellement perméables où l'eau géothermale est abondante. Ces systèmes géothermiques conventionnels sont en

développement depuis une centaine d'années. D'autre part, on trouve les systèmes géothermiques améliorés (Enhanced Geothermal Systems – EGS) qui consistent à augmenter la perméabilité de la roche en améliorant le réservoir où l'eau chaude circule naturellement à grande profondeur. Cette eau chaude est exploitée pour produire de la chaleur et de l'électricité. Cette technologie récente date de la fin des années 1980. La température de l'eau chaude récupérée permet de distinguer plusieurs catégories de géothermie.

Lorsque la température de l'eau est inférieure à 30°C, on parle de géothermie de très basse énergie. Dans ce cas, la technologie ne permet pas l'utilisation de la chaleur par simple échange. Une pompe à chaleur est nécessaire pour augmenter la température de l'eau prélevée pour le chauffage d'habitations par exemple.

Lorsque la température de l'eau est comprise entre 30 et 150°C, on parle de géothermie basse ou moyenne énergie. Cette technologie repose sur l'utilisation directe de la chaleur de l'eau chaude, issue d'aquifères profonds (entre 800 et 2 000 mètres), pour fournir de l'énergie. En France, le Bassin Parisien et le Bassin Aquitain sont deux zones très propices au développement de la géothermie basse énergie, comme le montre la Figure 1. En 2016, on recensait environ 70 installations dédiées au chauffage urbain. La production de chaleur issue de la géothermie basse énergie représentait 1 350 GWh et permettait l'alimentation de près de 350 000 équivalents logements. De plus, cette technologie a permis d'éviter le rejet d'environ 240 000 tonnes de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère par an. Néanmoins, le fort potentiel géothermique français est encore trop peu exploité. En effet, selon les chiffres fournis par l'Association

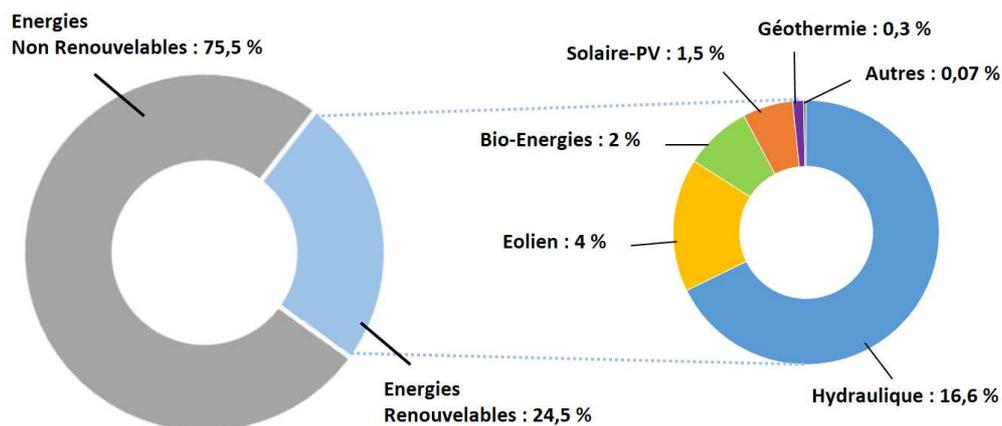


**Figure 1.** Ressources géothermiques en France<sup>7</sup>

Française des Professionnels de la Géothermie (AFPG) en 2015, la production de chaleur issue

de la géothermie basse énergie est essentiellement concentrée sur le Bassin Parisien (84 %). Le Bassin Aquitain ne représente que 13 % de cette production de chaleur alors que la zone géographique est également étendue.<sup>7</sup> Cela s'explique notamment par la structure géologique plus complexe.<sup>5</sup> De nombreux projets sont en cours pour développer cette technologie.<sup>4</sup>

Lorsque la température de l'eau est supérieure à 150°C, on parle de géothermie haute énergie. Outre la production de chaleur, il est aussi possible de produire de l'électricité à partir des calories des fluides prélevés. En 2016, la production d'électricité mondiale s'élevait à 25 081 TWh.<sup>8</sup> La part d'électricité produite par les énergies renouvelables représentait 24,5 %, comme le montre la Figure 2, et la production d'électricité à partir de la géothermie était d'environ 82 TWh, soit 0,3 % de la production totale. Cette année-là, les plus gros pays producteurs d'électricité à partir de la géothermie étaient les USA (18,6 TWh), la Nouvelle-Zélande (7,4 TWh) et l'Italie (6,3 TWh).<sup>9</sup> En France, seuls deux sites permettent de produire de l'électricité à partir de la géothermie.



**Figure 2.** Part des énergies renouvelables dans la production d'électricité mondiale en 2016<sup>8</sup>

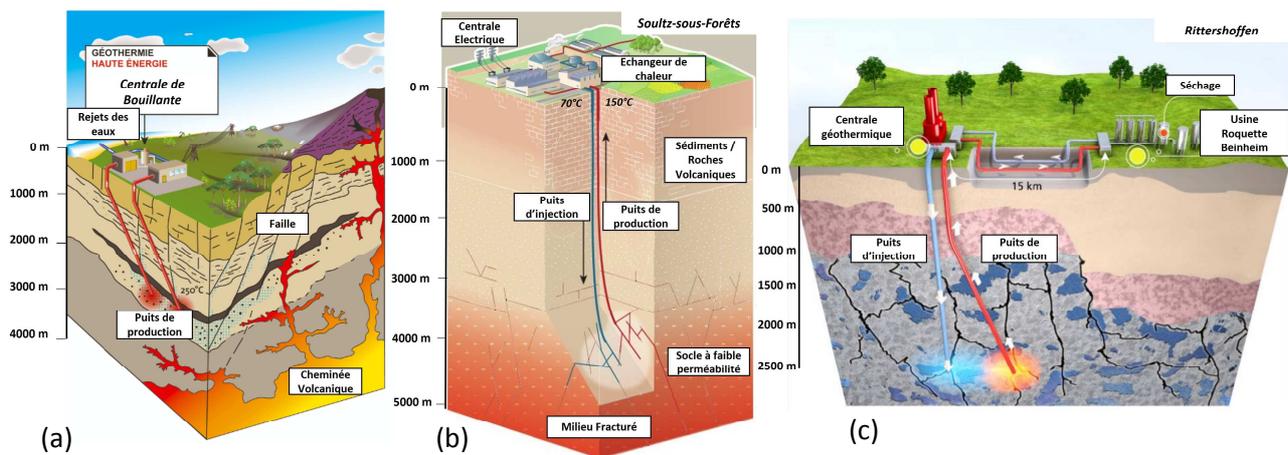
La centrale de Bouillante en Guadeloupe (Figure 3. (a)) dont le développement a débuté dans les années 1960 possède une capacité totale installée d'environ 15,5 MW<sub>e</sub>\*. Cela représente la puissance maximale théorique de la centrale. En 2015, la production moyenne de cette centrale était de 80 GWh/an soit environ 6 % de la production électrique totale de la Guadeloupe.<sup>7</sup>

En France métropolitaine, le projet européen de Soultz-sous-Forêts en Alsace débuté en 1987 est le premier pilote fonctionnant sur la technologie EGS. L'eau est récupérée à

\* Les termes « watt électrique » W<sub>e</sub> et « watt thermique » W<sub>th</sub> correspondent à la puissance disponible sous forme électrique ou sous forme thermique.

5 000 mètres de profondeur comme indiqué sur la Figure 3. (b). La capacité totale installée de la centrale est de 1,7 MW<sub>e</sub>.<sup>10</sup>

Une troisième centrale utilisant la géothermie haute énergie a vu le jour à Rittershoffen (Alsace) en 2016 (Figure 3. (c)). Bien que la production d'électricité serait possible puisque l'eau est récupérée à 2 500 m à 175°C, cette centrale ne produit que de la chaleur. La puissance de l'installation est de 24 MW<sub>th</sub>.<sup>10</sup>



**Figure 3.** Illustrations des centrales de géothermie haute énergie en France ; (a) Centrale de Bouillante en Guadeloupe ; (b) Centrale de Soultz-sous-Forêts en Alsace ; (c) Centrale de Rittershoffen en Alsace<sup>7</sup>

Malgré les trois sites de géothermie profonde à haute énergie présents sur son territoire, la France n'est pas un acteur majeur dans ce secteur. En revanche, elle est un des pays pionniers dans le développement de la technologie EGS grâce au pilote de Soultz-sous-Forêts. Grâce à cette expertise et au fort potentiel géothermique français, les pouvoirs publics et les industriels ont encouragé le développement de la géothermie haute énergie. De nombreux permis de recherche et de concessions ont été déposés en métropole et dans les DOM permettant d'envisager la production de 480 GWh/an par cette technologie dans les prochaines années, selon le Syndicat des Energies Renouvelables.<sup>4</sup>

La géothermie profonde haute énergie étant encore peu développée en France, quelques études ont été menées pour connaître l'acceptabilité de cette technologie par les populations voisines des installations géothermiques.<sup>11,12</sup> Une enquête menée en 2012 à Soultz-sous-Forêts et Kutzenhausen, deux villages voisins de la centrale de Soultz-sous-Forêts, révèle que plus de 80 % des personnes interrogées ne considèrent pas l'énergie géothermique comme un risque.<sup>12</sup> De plus, pour les populations locales, les nuisances les plus importantes sont le bruit et la

sismicité induite par la géothermie.<sup>12</sup> De manière globale, les conclusions de cette étude tendent à montrer que la géothermie est bien acceptée par les populations.

L'un des principaux facteurs qui ralentit le développement de la géothermie profonde haute énergie est son coût élevé. Le projet de Soultz-sous-Forêts a par exemple constitué un investissement total de 80 M€.<sup>7</sup> Pour cette raison, les surcoûts liés au surdimensionnement des installations et aux opérations de maintenance principalement dues aux problèmes de corrosion et d'encrassement, doivent être minimisés. Par exemple dans l'industrie pétrolière, on estime que le coût de la corrosion des installations représente 10 à 30 % du budget consacré à la maintenance.<sup>13</sup>

Dans ce contexte et pour résoudre ces problèmes, le Groupement d'Intérêt Scientifique (GIS) GEODENERGIES soutenu par l'Agence Nationale de la Recherche à travers le programme des « Investissements d'Avenir » a lancé le projet CARPHYMCHEAU (CARactérisation des phénomènes PHYsiques-Matières dans les éCHangeurs pour EAUX géothermales). Ce projet, piloté par Enertime, PME qui conçoit des systèmes thermiques, regroupe 8 partenaires. Parmi ces partenaires, on trouve : le BRGM, CFG Services, Enertime, Electerre de France, Fonroche Géothermie et Géothermie Bouillante. Les 2 derniers partenaires sont des laboratoires académiques : le laboratoire LARGE (Laboratoire de Recherche en Géosciences et Energies) de l'Université des Antilles et les laboratoires LaTEP (Laboratoire de Thermique, Energétique et Procédés) et IPREM (Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux) de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour. L'objectif du projet CARPHYMCHEAU est d'améliorer la connaissance des échangeurs de chaleur pour diminuer les surcoûts liés au surdimensionnement de l'installation et au choix du matériau. Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de ce projet.

Dans une installation géothermique, lorsqu'il est impossible de vaporiser directement le fluide géothermal, un circuit binaire contenant un échangeur de chaleur est utilisé. Ce dernier est un des éléments les plus importants puisqu'il permet de valoriser l'énergie thermique du fluide récupéré. En effet, dans cet élément, l'énergie thermique est transférée du fluide géothermal à un second fluide. Afin que cet échange soit le plus efficace possible et l'échangeur le plus performant, il est nécessaire de réaliser un bon dimensionnement. Pour dimensionner les échangeurs de chaleur au plus juste, une bonne connaissance des systèmes d'étude et des équilibres gaz-liquide est requise. En effet, la présence de gaz dans le fluide géothermal impacte grandement l'efficacité des échangeurs en diminuant le transfert de chaleur entre le fluide géothermal et le fluide secondaire. Il est donc primordial de connaître et d'anticiper la pression

de bulle pour éviter le dégazage. Des modèles thermodynamiques sont utilisés dans le but de prédire et décrire les équilibres liquide-vapeur. Néanmoins, les paramètres de ces modèles sont ajustés à partir des données expérimentales. L'acquisition de ces données expérimentales est donc essentielle pour permettre une bonne utilisation des modèles thermodynamiques.

Lorsque le fluide géothermal circule à travers l'échangeur de chaleur pour fournir ses calories à un fluide secondaire, sa température diminue. Ce changement de condition impacte les propriétés du fluide et peut provoquer l'apparition de précipités causant des problèmes d'encrassement. De plus, la nature de ces fluides (composition, valeur du pH, présence de gaz dissous...) influence la corrosion des matériaux. Un bon dimensionnement des échangeurs requiert ainsi l'utilisation de matériaux résistants à la corrosion et possédant de bonnes propriétés mécaniques.<sup>14</sup>

Dans le cadre de cette thèse, le fluide géothermal étudié est un fluide caractéristique du Fossé Rhénan (Nord-Est de la France). En 2016, Sanjuan et al.<sup>15</sup> ont publié une revue sur les caractéristiques majeures des fluides du Fossé Rhénan. Cette revue donne des informations à la fois sur la phase liquide mais aussi sur la phase gazeuse. La composition la plus récente que l'on peut trouver dans la littérature est celle de Soultz-sous-Forêts, reportée dans le Tableau 1. Ce sont des eaux très salées (TDS : Total Dissolved Solids environ 100 g.L<sup>-1</sup>) de type Na-Ca-Cl contenant de nombreux ions chlorures, et beaucoup de CO<sub>2</sub> dissous, ce qui implique un pH acide entre 4,5 et 5,5. Le troisième constituant majoritaire de ce type d'eau est le chlorure de potassium KCl. La composition des espèces majoritaires Na-Ca-K-Cl dans les eaux du type Fossé Rhénan est reportée en molalité (mol.kg<sup>-1</sup>) dans le Tableau 2, en prenant en compte, une densité du fluide de 1,065 g.cm<sup>-3</sup>.<sup>16</sup> La composition en gaz pour ce réservoir est également présentée dans le Tableau 1. On observe que le gaz présent en majorité est le CO<sub>2</sub>. Les quantités de diazote et de méthane représentent respectivement 9,85 et 2,28 % de la quantité de gaz totale.

**Tableau 1.** Composition du fluide issu du puits de production GPK-2 à Soultz-sous-Forêts, les concentrations des espèces sont données en mg.L<sup>-1</sup><sup>14</sup>

<b>pH</b>	<b>TDS g.L<sup>-1</sup></b>	<b>Na</b>	<b>K</b>	<b>Ca</b>	<b>Mg</b>	<b>Cl</b>	<b>SO<sub>4</sub></b>
5	99	28140	3195	7225	131	58559	157
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>F</b>	<b>Br</b>	<b>B</b>	<b>NH<sub>4</sub></b>	<b>Li</b>	<b>Sr</b>	<b>PO<sub>4</sub></b>
201	2,9	216	40,8	25,7	173	455	1,0
<b>CO<sub>2</sub> (%)</b>	<b>N<sub>2</sub> (%)</b>	<b>CH<sub>4</sub> (%)</b>	<b>H<sub>2</sub>S (%)</b>	<b>O<sub>2</sub> (%)</b>	<b>GL ratio (%)</b>		
86,2	9,85	2,28	<0,005	0,001	75		

**Tableau 2.** Composition majoritaire des eaux type Na-Ca-K-Cl du Fossé Rhéna

	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>
mol.kgw <sup>-1</sup>	1,2	0,2	0,1	1,7

Les conditions de travail ont été définies telles que les températures étudiées sont 50, 100 et 150°C pour décrire les températures rencontrées au sein d'un échangeur de chaleur. Les pressions sont comprises entre 1 et 5 MPa, car les échangeurs sont des éléments de surface où la pression est relativement peu élevée. La pression maximale d'utilisation des pilotes expérimentaux utilisés pour les études de caractérisation thermodynamique et de corrosion est fixée à 20 MPa. De ce fait, la gamme de pression d'étude a été étendue à 20 MPa afin de décrire de manière complète la colonne du fluide.

Le premier objectif de ce travail de thèse est l'acquisition de données de solubilité du CO<sub>2</sub> dans des solutions aqueuses salées représentatives du Fossé Rhéna, à haute pression et haute température. Le second objectif de cette thèse est de mettre en œuvre un pilote expérimental permettant d'étudier la corrosion de matériaux dans ces environnements complexes et de caractériser ce phénomène. Ce travail a pour but de permettre à terme une meilleure sélection des matériaux selon l'emploi envisagé. Il est présenté à travers quatre chapitres dans ce manuscrit :

- La première partie présente une étude bibliographique consacrée d'abord à l'étude du comportement thermochimique des fluides géothermaux puis à l'étude sur la corrosion dans les installations géothermiques. Même si ce chapitre ne se veut pas exhaustif, particulièrement sur la partie concernant la corrosion, il nous paraissait important d'aborder en détail les aspects majeurs de ce travail de thèse.
- Le deuxième chapitre est consacré aux dispositifs expérimentaux, protocoles opératoires et techniques d'analyse pour mesurer d'une part la solubilité de gaz dans les saumures et d'autre part évaluer la corrosion de matériaux dans ces environnements.
- Le troisième chapitre est dédié à la présentation des résultats expérimentaux obtenus pour les mesures de solubilité du CO<sub>2</sub> dans les eaux salées à hautes températures et hautes pressions.
- La quatrième partie présente les résultats expérimentaux obtenus de corrosion des matériaux dans des saumures à différentes températures et pressions.

Chapitre 1.  
Etude bibliographique

# I. Etude thermodynamique des équilibres CO<sub>2</sub>-saumures à haute température et haute pression

Dans cette partie, un état de l'art concernant la mesure de solubilité du dioxyde de carbone dans des saumures est réalisé. L'attention sera portée sur la solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau pure puis dans des solutions binaires (H<sub>2</sub>O-NaCl, H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O-KCl...) et enfin dans des solutions multi-constituants.

## I.1. Méthodes et techniques d'analyse

La caractérisation thermodynamique des équilibres liquide-vapeur sous pression et à haute température peut s'avérer complexe notamment à cause de l'étape d'échantillonnage de la phase aqueuse. Toutefois, de nombreuses méthodes ont été mises en place pour caractériser ces équilibres thermodynamiques. Parmi toutes les techniques utilisées, on distingue les méthodes synthétiques des méthodes analytiques. De nombreuses revues ont été publiées<sup>17-20</sup> afin de recenser ces différentes méthodes. Elles ont par ailleurs été largement décrites dans la thèse de Messabeb, soutenue à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour en 2017.<sup>21</sup>

### I.1.1. Méthodes synthétiques

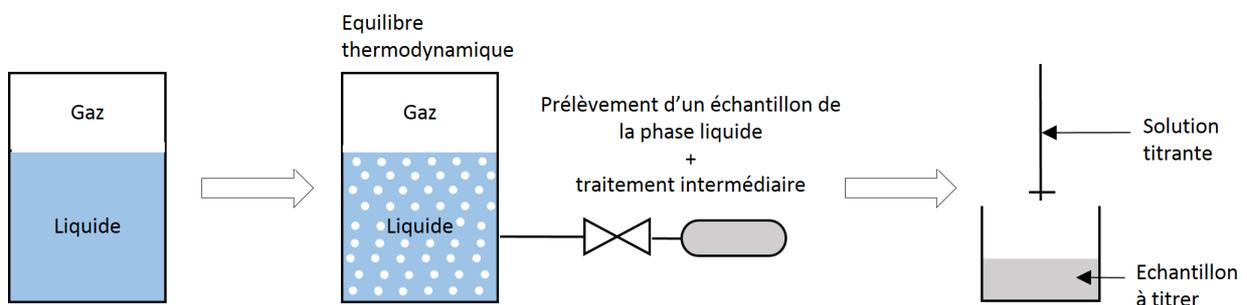
Les méthodes synthétiques peuvent être subdivisées en deux catégories : les méthodes avec changement de phase, où le système présent à l'équilibre thermodynamique est monophasique, et les méthodes sans changement de phase, où les deux phases vapeur et liquide restent présentes à l'équilibre. Le principal avantage de l'utilisation des méthodes synthétiques repose sur l'absence d'étape d'échantillonnage permettant ainsi de ne pas déstabiliser le système. Cependant, les méthodes synthétiques, qu'elles soient avec ou sans changement de phase, nécessitent la connaissance très précise des quantités injectées initialement dans l'autoclave. Cette contrainte implique donc l'utilisation d'appareils de précision lors de l'injection des phases liquide et gazeuse dans la cellule d'équilibre. Ces méthodes requièrent

aussi souvent l'emploi de modèles thermodynamiques pour le calcul de solubilité du  $\text{CO}_2$ . Ces modèles doivent être choisis avec soin pour décrire au mieux les systèmes étudiés.

### I.1.2. Méthodes analytiques

On recense également les méthodes analytiques basées sur la détermination de la composition de la phase liquide grâce à l'analyse d'un échantillon de la phase aqueuse saturée à l'extérieur ou à l'intérieur de l'autoclave. Pour ces méthodes, les quantités de gaz et liquide ne sont pas systématiquement maîtrisées. L'analyse de l'échantillon liquide peut être réalisée par différentes voies (spectroscopie, chromatographie, volumétrie, gravimétrie, ou encore titration). Ces différentes techniques ont également été décrites en détail dans la thèse de Messabeb<sup>21</sup>.

Dans le cadre de sa thèse, l'auteur a utilisé la technique de la titration pour déterminer la solubilité du  $\text{CO}_2$  en solution aqueuse salée à haute pression et haute température.<sup>21</sup> Pour cela, un échantillon de la phase liquide est prélevé dans une seringue contenant de la soude  $\text{NaOH}$  à pression atmosphérique et température ambiante, comme indiqué sur la Figure 1-1. Le  $\text{CO}_2$  dissous réagit alors avec les ions  $\text{OH}^-$  pour former des ions carbonates, lesquels sont ensuite dosés par de l'acide chlorhydrique  $\text{HCl}$ . Le suivi du pH ou encore de la conductivité lors de la titration permet de déterminer les volumes équivalents et de remonter à la solubilité du  $\text{CO}_2$ . Les résultats obtenus par Messabeb<sup>21</sup> en utilisant cette technique ont montré une excellente concordance avec les valeurs disponibles dans la littérature. De plus, les résultats obtenus sont présentés avec une incertitude faible de l'ordre de 2,5 %. Pour ces raisons, la titration est une technique simple à mettre en œuvre et qui permet d'obtenir des résultats fiables.



**Figure 1-1.** Schéma illustrant les différentes étapes d'une titration pour la détermination de la solubilité du  $\text{CO}_2$  en phase aqueuse

Bien que certaines méthodes analytiques permettent l'analyse d'un échantillon de manière in-situ, comme la spectroscopie Raman<sup>22-24</sup>, la majorité de ces méthodes repose sur le

prélèvement d'un échantillon liquide issu de la cellule d'équilibre. Cette étape présente un inconvénient considérable puisque retirer une quantité de liquide de l'autoclave implique la déstabilisation de l'équilibre thermodynamique. Afin de pallier ce problème, plusieurs techniques sont utilisées.

Il est tout d'abord possible de prélever une quantité très faible d'échantillon (volume faible prélevé devant le volume de la cellule d'équilibre). Néanmoins, afin que l'échantillon prélevé soit le plus représentatif du système, il faut d'abord purger le volume contenu dans le circuit d'échantillonnage. Il est également possible d'utiliser une cellule à volume variable. Ce type de système permet de compenser la chute de pression par la diminution du volume de la cellule. Enfin, la chute de pression peut également être compensée par l'ajout instantané de gaz dans la cellule.

## I.2. Mesure de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans des solutions aqueuses à haute température et haute pression

Dans la suite du manuscrit, les solubilités sont exprimées en molalité qui correspond à la quantité (en nombre de moles) de soluté contenue dans 1000 grammes de solvant (eau sans les sels). La molalité s'exprime donc en moles par kilogramme d'eau (mol.kgw<sup>-1</sup>).

### I.2.1. Données expérimentales de la littérature

La solubilité du dioxyde de carbone dans des solutions aqueuses est étudiée depuis le début du XX<sup>ème</sup> siècle. Depuis une dizaine d'années, les recherches dans ce domaine s'intensifient, notamment concernant la solubilité de ce gaz dans des solutions salées à haute pression et haute température. Ceci s'explique par l'intérêt grandissant qu'il existe pour le stockage géologique du dioxyde de carbone dans les aquifères profonds. La connaissance de la solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau ou les solutions salées représente également un intérêt en géothermie profonde. En effet, afin de dimensionner les équipements au plus juste, les industriels utilisent notamment des modèles thermodynamiques. Ces derniers permettent de prédire le comportement thermodynamique d'un fluide lors de sa remontée dans le puits et ainsi prévoir certains phénomènes, pouvant causer des dommages, comme le dégazage. Néanmoins, ces modèles sont ajustés à partir de données expérimentales. Il est donc primordial de pouvoir mesurer expérimentalement les solubilités de ce gaz dans différents systèmes pour de larges gammes de température et pression.

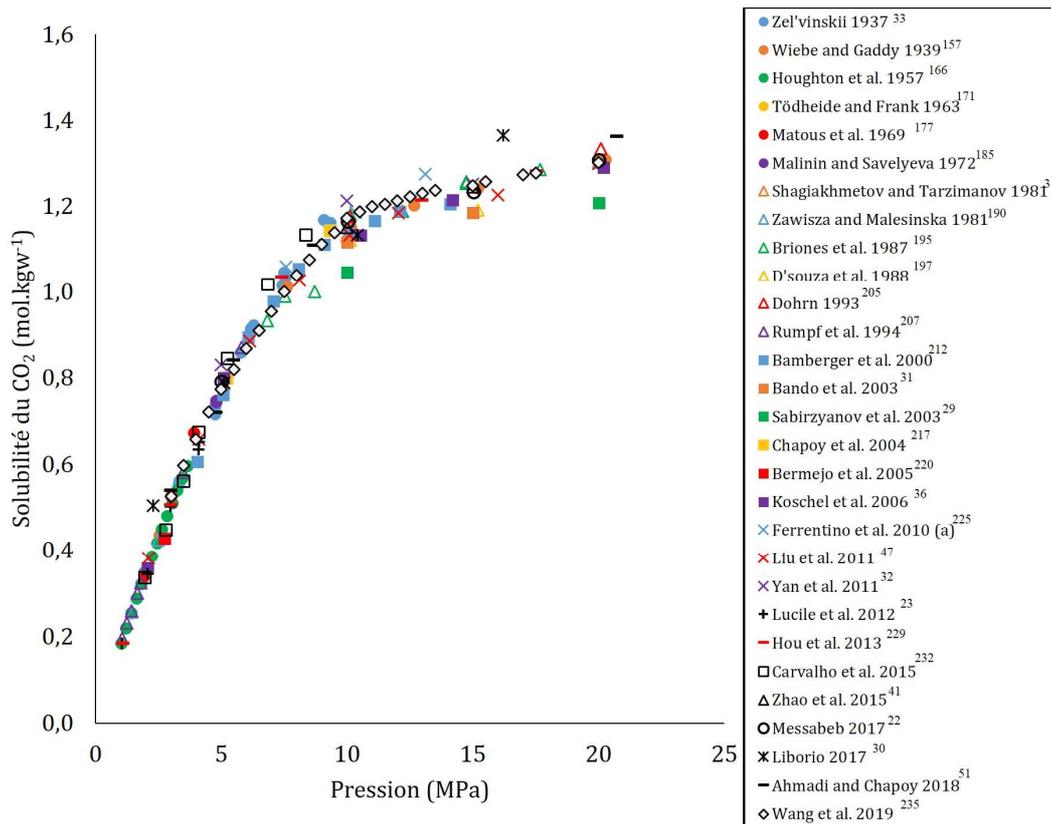
### I.2.1.1. Système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

Le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O a été largement étudié. D'après la classification de Scott et Van Konynenburg, le système binaire CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O est de « type III ».<sup>25</sup> Les valeurs des données de solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau pure s'étendent sur une large gamme de pression et de température. De plus, différentes techniques d'analyse, précédemment décrites, ont été utilisées pour mesurer la solubilité du CO<sub>2</sub>. Bien que ce système soit largement décrit dans la littérature, certains auteurs s'y intéressent encore, notamment pour valider leurs protocoles expérimentaux.

Plusieurs revues<sup>26-28</sup> répertorient les différentes études menées sur le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O avec les gammes de température, de pression et parfois les techniques d'analyse utilisées. 125 références présentant des données expérimentales de solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau pure sont présentées dans le tableau de l'Annexe 1-1. Les références en gras, au nombre de 34, sont celles qui représentent un intérêt pour cette étude bibliographique, c'est-à-dire dont les données ont été mesurées pour des températures de 50, 100 et 150°C et des pressions allant de 1 à 20 MPa.

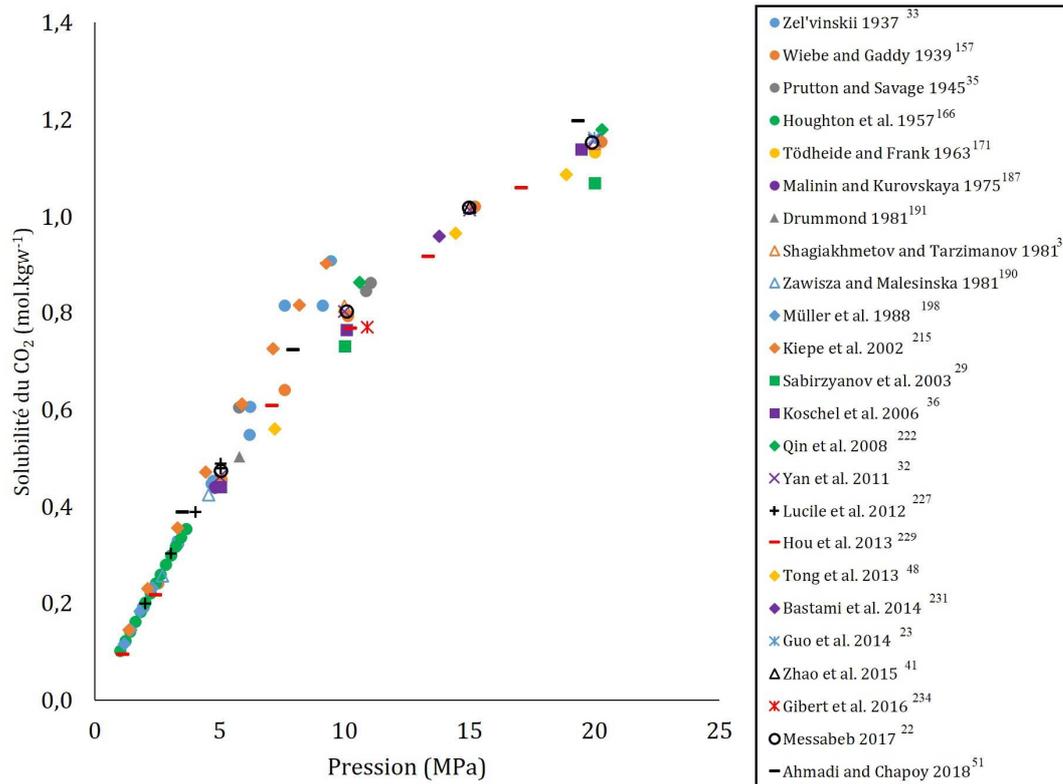
Les trois figures reportées ci-dessous présentent de nombreuses données disponibles dans la littérature pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O à 50, 100 et 150°C.

Sur la Figure 1-2, on peut voir qu'à 50°C le système est très bien décrit. Seules les données mesurées par Sabirzyanov et al.<sup>29</sup> et celles obtenues plus récemment par Liborio<sup>30</sup> semblent s'écarter du reste des données présentes dans la littérature. On peut également observer que des écarts existent entre les valeurs de la littérature pour des pressions entre 10 et 15 MPa. C'est à ces pressions que l'on note une plus grande dispersion des valeurs de solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau pure. A 10 MPa, si on exclut les valeurs obtenues par Sabirzyanov et al.<sup>29</sup> et Liborio<sup>30</sup>, la solubilité minimale de 1,115 moles de CO<sub>2</sub> par kilo d'eau est obtenue par Bando et al.<sup>31</sup> La solubilité maximale est de 1,212 mol.kgw<sup>-1</sup> et a été mesurée par Yan et al.<sup>32</sup> Il y a donc un écart maximal de 8,9 %. A 15 MPa, l'écart entre la valeur de solubilité mesurée la plus basse et la plus élevée est d'environ 6 %.



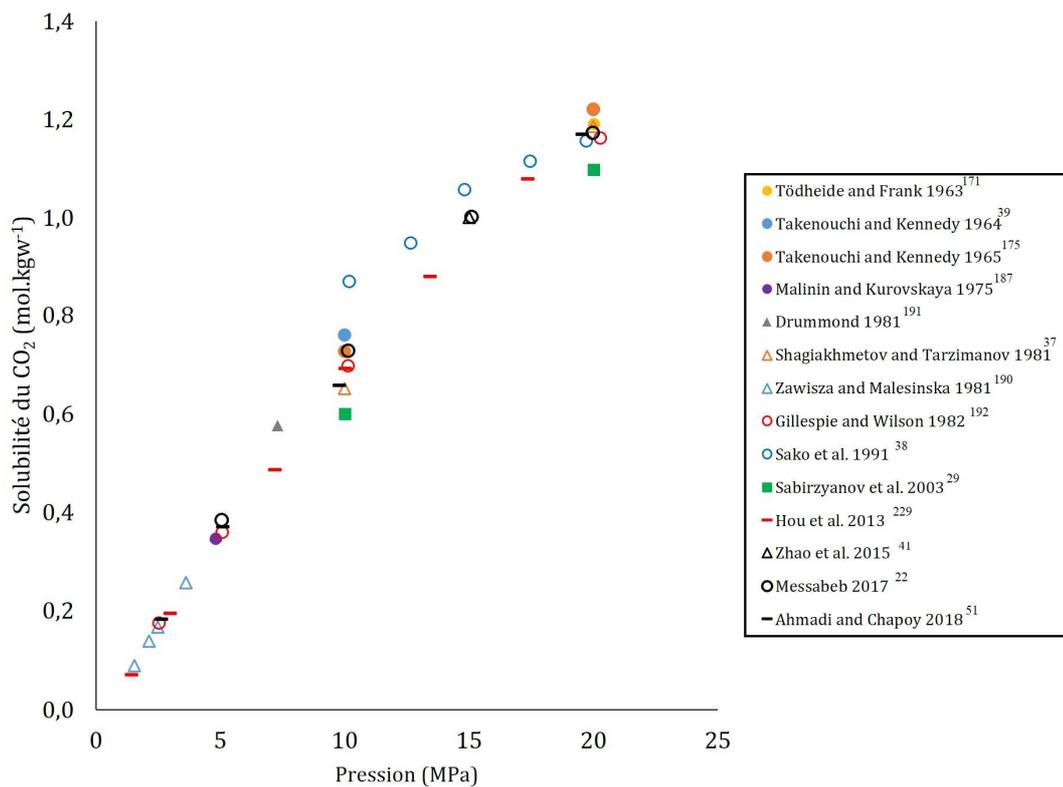
**Figure 1-2.** Données expérimentales de solubilité disponibles dans la littérature pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O à 50°C entre 1 et 20 MPa

La Figure 1-3 présente les données de solubilité que nous avons recensées dans la littérature pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O à 100°C. Cette isotherme est très bien décrite aux pressions inférieures à 5 MPa et aux pressions supérieures à 10 MPa. Entre 5 et 10 MPa, on peut voir de vraies divergences des mesures de solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau pure. Tout d'abord, certaines valeurs de solubilité disponibles dans la littérature sont supérieures à la tendance générale. C'est le cas des données publiées par Zel'vinskii<sup>33</sup> et Kiepe et al.<sup>34</sup> Les valeurs des données de Sabirzyanov et al.<sup>29</sup> sont, elles plus faibles par rapport aux autres, comme nous l'avons déjà observé sur la Figure 1-2. Notons également que la donnée obtenue par Prutton and Savage<sup>35</sup> vers 5,5 MPa est environ 20 % plus élevée que le tendance. A 10 MPa, la valeur de solubilité la plus basse obtenue par Koschel et al.<sup>36</sup> est de 0,7653 mol.kgw<sup>-1</sup>, tandis que la plus élevée mesurée par Shagiakhmetov et Tarzimanov<sup>37</sup> est de 0,8133 mol.kgw<sup>-1</sup>. L'écart entre ces deux valeurs est ainsi d'environ 6,3 %.



**Figure 1-3.** Données expérimentales de solubilité disponibles dans la littérature pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O à 100°C entre 1 et 20 MPa

Le graphique de la Figure 1-4 présente les points de solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau à 150°C. Les données disponibles sont moins nombreuses que sur les isothermes à 50 et 100°C. Ce système est bien décrit aux pressions inférieures à 5 MPa. En revanche, sur le reste de l'isotherme, les résultats sont plus dispersés. Tandis que les données mesurées par Sabirzyanov et al.<sup>29</sup> semblent sous-évaluer la solubilité du CO<sub>2</sub> comme sur les isothermes précédentes, les résultats obtenus par Sako et al.<sup>38</sup> semblent être plus élevés que les autres valeurs. En ne tenant pas compte de ces données éloignées de la tendance générale, la donnée de solubilité la plus faible mesurée par de Shagiakhmetov et Tarzimanov<sup>37</sup> à 10 MPa est de 0,6514 mol.kgw<sup>-1</sup>. En revanche, à la même pression Takenouchi et Kennedy<sup>39</sup> ont déterminé que la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau pure était de 0,7596 mol.kgw<sup>-1</sup>. On observe donc un écart maximal entre les valeurs de solubilité à 10 MPa de l'ordre de 16,6 %. Ainsi, à 10 MPa, la dispersion des données de solubilité est plus importante à 150°C qu'à 100°C. Cette dispersion des données plus importante est notamment due aux difficultés techniques liées aux mesures de solubilité à haute pression et haute température.



**Figure 1-4.** Données expérimentales de solubilité disponibles dans la littérature pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O à 150°C entre 1 et 20 MPa

On peut également observer sur ces trois graphiques que, dans cette gamme de pression allant de 1 à 20 MPa, une augmentation de la température conduit à la diminution de la solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau. En effet, les valeurs de solubilité obtenues par Messabeb<sup>21</sup> à 5 MPa à 50 et 150°C sont respectivement de 0,791 et 0,386 mol.kgw<sup>-1</sup>. Cela montre qu'à cette pression une augmentation de la température de 100°C permet de diminuer de moitié la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau pure. Cependant, on peut également noter que cet effet de température est atténué lorsque la pression augmente. Par exemple à 20 MPa, les valeurs obtenues par Messabeb<sup>21</sup> à 50 et 150°C sont de 1,308 et 1,003 mol.kgw<sup>-1</sup>. Ainsi à 20 MPa, la même augmentation de température ne conduit à une diminution de la solubilité du CO<sub>2</sub> que de 20 %. De plus, une augmentation de la pression permet une meilleure solubilisation du CO<sub>2</sub> dans l'eau pure. A 50°C, la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau pure mesurée par Messabeb<sup>21</sup> augmente de 0,791 mol.kgw<sup>-1</sup> à 5 MPa à 1,164 mol.kgw<sup>-1</sup> à 10 MPa. Cela représente une augmentation de 47 %. Néanmoins à cette température, cet effet s'atténue lorsque la pression augmente. A 15 MPa, la solubilité mesurée est de 1,234 mol.kgw<sup>-1</sup>. Ainsi, de 10 à 15 MPa, l'augmentation de la solubilité du CO<sub>2</sub> est de l'ordre de 6 %.

### I.2.1.2. Système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Sel

La solubilité du dioxyde de carbone dans les solutions salées a été moins étudiée que dans l'eau pure. Néanmoins, des données de la littérature peuvent être trouvées pour de nombreux sels aussi bien des sels chlorurés que des sels sulfatés.

Dans cette partie, les données de solubilité du CO<sub>2</sub> dans des eaux salées avec différents sels, chlorurés ou sulfatés seront donc présentées. Un intérêt particulier sera porté aux sels NaCl, CaCl<sub>2</sub> et KCl qui sont les espèces majoritairement présentes dans les eaux caractéristiques du Fossé Rhénan.

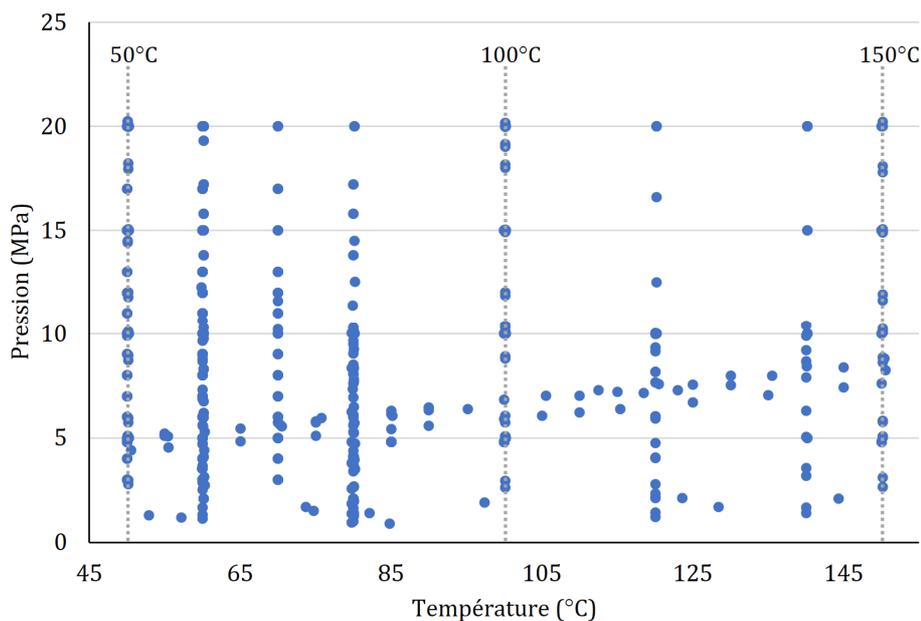
#### I.2.1.2.1. Les sels chlorurés

- NaCl

Tout d'abord, il est intéressant de rappeler qu'à 20°C et à pression atmosphérique, la solubilité du NaCl s'élève à 360 g.L<sup>-1</sup>, la saturation est donc atteinte à 6,2 moles par kilogramme d'eau. La solubilité de ce sel dans l'eau augmente avec la température. Ainsi à 100°C, la solubilité du chlorure de sodium dans l'eau passe à 398 g.L<sup>-1</sup>.<sup>40</sup>

Le tableau de l'Annexe 1-2 présente 39 références publiées depuis 1877 sur la solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau contenant du NaCl.

La Figure 1-5 présente la répartition des données de solubilité du CO<sub>2</sub> dans une solution salée contenant du chlorure de sodium disponibles dans la littérature en fonction de la

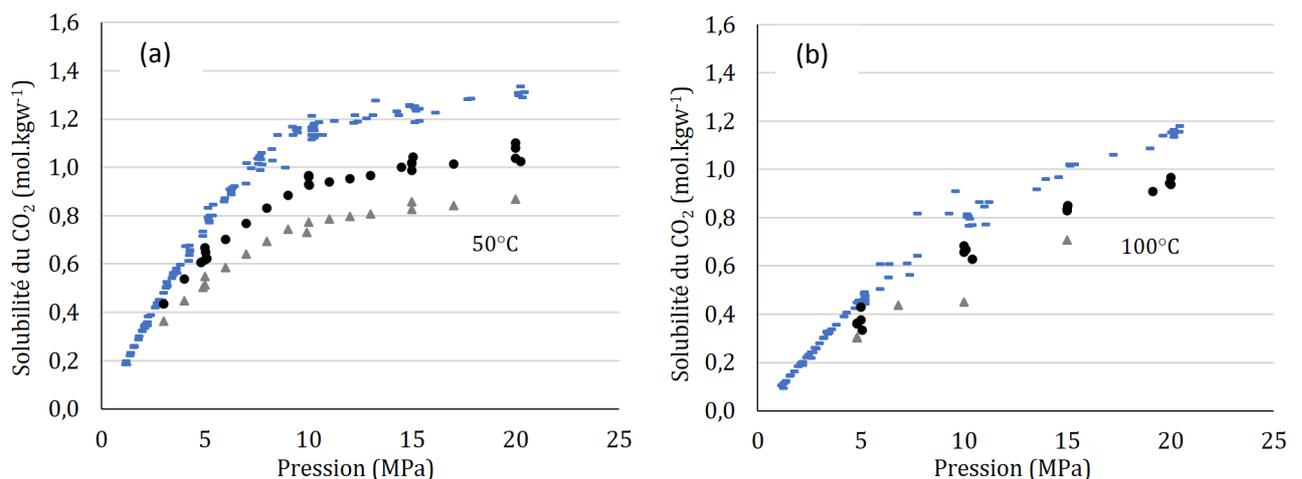


**Figure 1-5.** Répartition des données de solubilité du CO<sub>2</sub> dans les solutions salées avec du NaCl disponibles dans la littérature en fonction de la température (entre 45 et 155°C) et de la pression (jusqu'à 25 MPa)

température et de la pression. On observe qu'aux températures d'intérêt de cette étude, à savoir 50, 100 et 150°C, des données sont présentes sur toute la gamme de pression.

Dans les eaux du Fossé Rhéna, la concentration en NaCl est d'environ 1,2 mol.kgw<sup>-1</sup>, comme indiqué dans le Tableau 2. A notre connaissance, aucune étude n'a été menée sur l'étude de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau contenant 1,2 mol.kgw<sup>-1</sup> de NaCl. Sur les Figures 1-6 (a) et (b), sont représentées les données de solubilité du CO<sub>2</sub> recensées à 50°C et 100°C dans l'eau pure, et dans des solutions aqueuses contenant respectivement 1 et 2 mol.kgw<sup>-1</sup> de NaCl.

La solubilité du CO<sub>2</sub> dans des solutions contenant 1,2 mol.kgw<sup>-1</sup> sera être comprise entre celle obtenue à 1 mol.kgw<sup>-1</sup> et celle mesurée à 2 mol.kgw<sup>-1</sup> de NaCl. Les valeurs seront toutefois plus proches de celles déterminées sur l'isotherme réalisée avec 1 mol.kgw<sup>-1</sup> de NaCl. Sur les figures présentées ici, on observe que l'ajout de sel entraîne une diminution de la solubilité du CO<sub>2</sub>. A 50°C et 15 MPa, Zhao et al.<sup>41</sup> ont déterminé que la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau pure était de 1,245 mol.kgw<sup>-1</sup>. Cette valeur diminue à 1,019 mol.kgw<sup>-1</sup> lorsque la solution contient 1 mol.kgw<sup>-1</sup> de NaCl. Cela représente une diminution de 15 %. En présence de 2 mol.kgw<sup>-1</sup> de NaCl, la solubilité est encore plus faible et atteint 0,859 mol.kgw<sup>-1</sup>, ce qui représente une diminution d'environ 31 % par rapport à la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau pure dans les mêmes conditions de température et pression. Les effets engendrés par la température et la pression n'ont pas été modifiés.

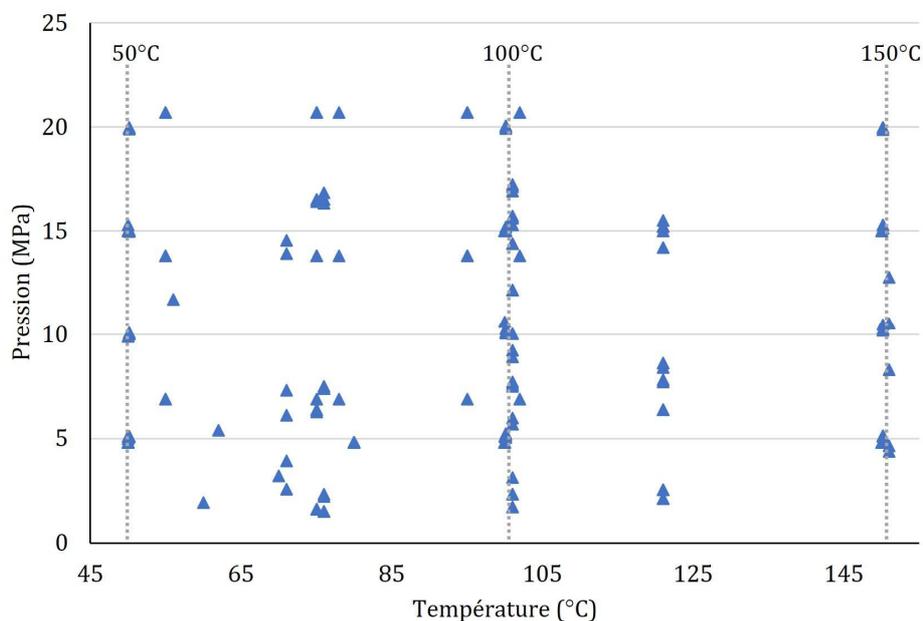


**Figure 1-6.** Données de solubilité du CO<sub>2</sub> disponibles dans la littérature à 50°C (a) et 100°C (b) dans des solutions d'eau pure (—) et d'eau contenant 1 mol.kgw<sup>-1</sup> de NaCl (●) et 2 mol.kgw<sup>-1</sup> de NaCl (▲)

- $\text{CaCl}_2$

A température ambiante, la solubilité du  $\text{CaCl}_2$  s'élève à  $745 \text{ g.L}^{-1}$ , la saturation est donc atteinte à  $6,7 \text{ mol.kgw}^{-1}$ . A  $100^\circ\text{C}$ , la solubilité de ce sel augmente à  $1590 \text{ g.L}^{-1}$ .<sup>40</sup>

Le tableau en Annexe 1-3 présente 18 références reportant les données de solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau salée au  $\text{CaCl}_2$ . La Figure 1-7 présente la répartition des données de solubilité du  $\text{CO}_2$  dans une solution aqueuse salée contenant du  $\text{CaCl}_2$  disponibles dans la littérature en fonction de la pression et de la température. On observe qu'à  $100^\circ\text{C}$ , des données sont disponibles sur toute la gamme de pression. Néanmoins, à  $50$  et  $150^\circ\text{C}$ , on recense peu de données mesurées à des pressions inférieures à  $5 \text{ MPa}$ .

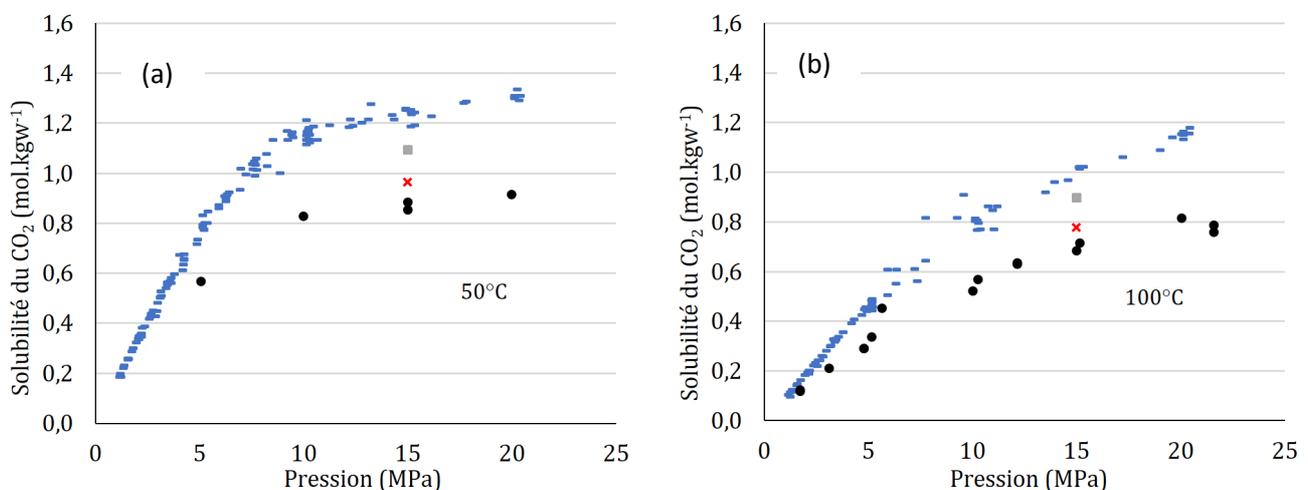


**Figure 1-7.** Répartition des données de solubilité du  $\text{CO}_2$  dans les solutions salées avec du  $\text{CaCl}_2$  disponibles dans la littérature en fonction de la température (entre  $45$  et  $155^\circ\text{C}$ ) et de la pression (jusqu'à  $25 \text{ MPa}$ )

Dans les eaux caractéristiques du Fossé Rhénan, le  $\text{CaCl}_2$  est le deuxième sel présent en majorité. Sa concentration est d'environ  $0,2 \text{ mol.kgw}^{-1}$ , comme rappelé dans le Tableau 2. Nous n'avons pas trouvé d'étude sur la solubilité du dioxyde de carbone dans des solutions aqueuses contenant  $0,2 \text{ mol.kgw}^{-1}$  de  $\text{CaCl}_2$ . Sur les Figures 1-8 (a) et (b), sont reportées les données disponibles pour la solubilité du  $\text{CO}_2$  à  $50$  et  $100^\circ\text{C}$  dans l'eau pure et dans des solutions aqueuses contenant  $0,33$ ,  $0,67$  et  $1 \text{ mol.kgw}^{-1}$  de  $\text{CaCl}_2$ .

La valeur de solubilité du  $\text{CO}_2$  dans une solution aqueuse contenant  $0,2 \text{ mol.kgw}^{-1}$  de  $\text{CaCl}_2$  sera comprise entre les valeurs de solubilité des isothermes du système  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  et celles du système  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCl}_2$  à  $0,33 \text{ mol.kgw}^{-1}$ . Les valeurs de solubilité pour le système  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCl}_2$  à  $0,33 \text{ mol.kgw}^{-1}$  ont été mesurées par Zhao et al.<sup>42</sup> Toutefois ces mesures n'ont été

réalisées qu'à 15 MPa. Les isothermes les plus complètes que l'on trouve à 50 et 100°C pour des solutions contenant du chlorure de calcium sont celles à 1 mol.kgw<sup>-1</sup>. De la même manière que pour le NaCl, on observe ici que l'ajout de sel contribue à diminuer la solubilité du dioxyde de carbone. A 50°C et 15 MPa, l'ajout d'une mole de CaCl<sub>2</sub> dans l'eau provoque une diminution de la solubilité de 1,245 à 0,853 mol.kgw<sup>-1</sup>, soit une diminution de l'ordre de 31,5 %. Cette réduction de solubilité est plus importante en présence de CaCl<sub>2</sub> plutôt que de NaCl dans les mêmes conditions de température, pression et molalité en sel. En présence de 0,33 mol.kgw<sup>-1</sup> de CaCl<sub>2</sub>, la solubilité du dioxyde de carbone ne diminue que de 12 % par rapport à celle de l'eau pure à 50°C et 15 MPa.



**Figure 1-8.** Données de solubilité du CO<sub>2</sub> disponibles dans la littérature à 50°C (a) et 100°C (b) dans des solutions d'eau pure (—) et d'eau contenant 0,33 mol.kgw<sup>-1</sup> de CaCl<sub>2</sub> (■), 0,67 mol.kgw<sup>-1</sup> de CaCl<sub>2</sub> (×) et 1 mol.kgw<sup>-1</sup> de CaCl<sub>2</sub> (●)

- KCl

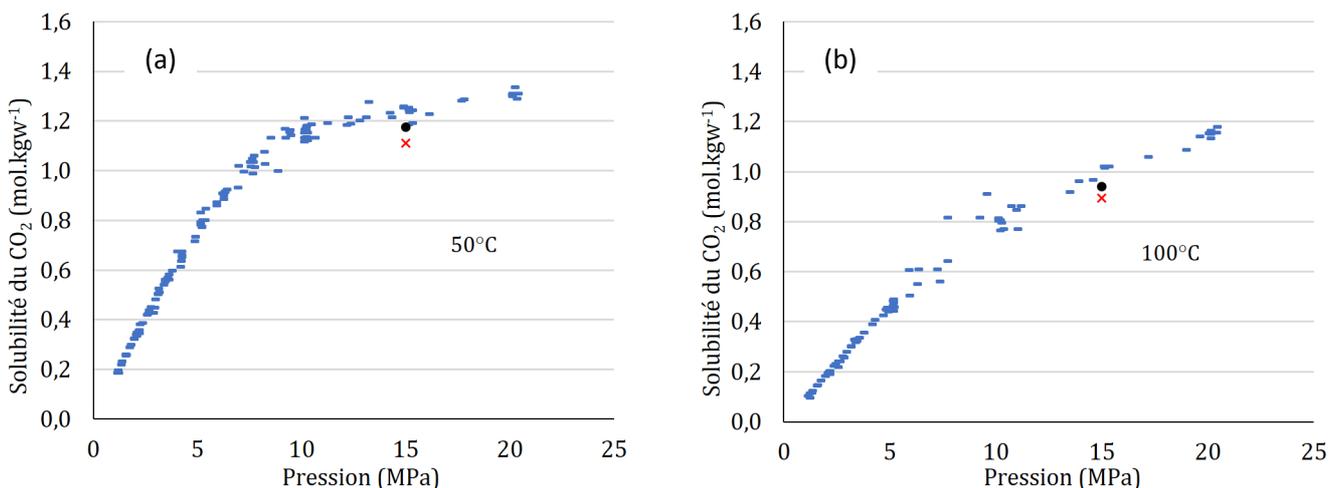
A 20°C, la solubilité du KCl est de 347 g.L<sup>-1</sup>, la saturation est donc atteinte à 4,7 mol.kgw<sup>-1</sup>. Là encore, la solubilité du KCl dans l'eau augmente lorsque la température augmente puisqu'elle est de 567 g.L<sup>-1</sup> à 100°C.<sup>40</sup>

Le tableau présent en Annexe 1-4 référence 14 publications présentant des mesures de solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau contenant du KCl. Moins d'études ont été consacrées à ce système, cependant plus de données sont disponibles (393 contre 385 pour le système avec CaCl<sub>2</sub>). Ce chiffre plus élevé s'explique notamment par la large étude menée par Kamps et al.<sup>43</sup> en 2007 qui présente plus de 100 résultats. Ce travail avait pour but d'obtenir de nouvelles données de solubilité entre 40 et 160°C de manière à déterminer les paramètres du modèle décrivant les interactions entre le dioxyde de carbone et l'ion potassium. Le modèle ainsi optimisé est ensuite utilisé pour le « Hot Potassium Carbonate Process », un procédé utilisant des solutions aqueuses

de carbonate de potassium pour éliminer les gaz acides ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ...) des gaz naturels par absorption chimique.

Dans les eaux du Fossé Rhéna, la concentration de KCl, troisième sel majoritaire, est de  $0,1 \text{ mol.kgw}^{-1}$ , comme indiqué dans le Tableau 2. Aucune étude n'a été recensée sur la solubilité du  $\text{CO}_2$  dans ces conditions de salinité aux températures et pressions d'intérêt de l'étude. Quelques données sont en revanche disponibles à 15 MPa pour des températures de 50, 100 et  $150^\circ\text{C}$  à  $0,5$  et  $1 \text{ mol.kgw}^{-1}$  de KCl en solution aqueuse. Ces valeurs ont été mesurées par Zhao et al.<sup>42</sup>. Les isothermes à 50 et  $150^\circ\text{C}$  du système  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  et les points de solubilité mesurés par Zhao et al. à ces mêmes températures sont présentés sur les Figures 9 (a) et (b). Le manque de données s'explique par le fait qu'hormis la large étude menée par Kamps et al.<sup>43</sup>, la majorité des mesures a été réalisée à pression atmosphérique.

D'après les figures, on observe qu'à  $50^\circ\text{C}$  et 15 MPa, l'ajout de  $0,5 \text{ mol.kgw}^{-1}$  engendre une diminution de solubilité du  $\text{CO}_2$  de 5,7 % par rapport à sa solubilité dans l'eau pure. Ainsi, la diminution de solubilité du  $\text{CO}_2$  dans une solution à  $0,1 \text{ mol.kgw}^{-1}$  de KCl par rapport à l'eau pure à  $50^\circ\text{C}$  et 15 MPa sera inférieure à 5 %. Dans les mêmes conditions de température et pression, à  $1 \text{ mol.kgw}^{-1}$  de KCl, la solubilité du  $\text{CO}_2$  est de  $1,112 \text{ mol.kgw}^{-1}$ , soit un abaissement de l'ordre de 11 % par rapport à l'eau pure. L'ordre de grandeur est ainsi le même que pour l'ajout d'une mole de NaCl dans l'eau dans les mêmes conditions de température et pression.



**Figure 1-9.** Données de solubilité du  $\text{CO}_2$  disponibles dans la littérature à  $50^\circ\text{C}$  (a) et  $100^\circ\text{C}$  (b) dans des solutions d'eau pure (—) et d'eau contenant  $0,5 \text{ mol.kgw}^{-1}$  de KCl (●) et  $1 \text{ mol.kgw}^{-1}$  de KCl (×)

- $\text{MgCl}_2$

La solubilité du  $\text{MgCl}_2$  dans l'eau à  $20^\circ\text{C}$  est de  $545 \text{ g.L}^{-1}$ , alors qu'à  $100^\circ\text{C}$  elle est de  $727 \text{ g.L}^{-1}$ .<sup>40</sup> Peu d'investigations ont été consacrées à ce système comme le montre le tableau qui se trouve en Annexe 1-5.

#### *1.2.1.2.2. Les sels sulfatés*

- $\text{Na}_2\text{SO}_4$

A  $20^\circ\text{C}$  la solubilité du sulfate de sodium est de  $194 \text{ g.L}^{-1}$ . Notons cependant que l'évolution de la solubilité de ce sel est assez particulière, puisqu'elle atteint son maximum à  $497 \text{ g/L}$  à  $32,4^\circ\text{C}$  puis diminue faiblement jusqu'à atteindre  $425 \text{ g.L}^{-1}$  à  $100^\circ\text{C}$ .<sup>40</sup> Le tableau (en Annexe 1-6) met en évidence les références présentant les données expérimentales de solubilité du  $\text{CO}_2$  dans l'eau contenant du  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

- $\text{MgSO}_4$

La solubilité de ce sel dans l'eau à  $20^\circ\text{C}$  est de  $355 \text{ g.L}^{-1}$ , la saturation est ainsi d'environ  $3 \text{ mol.kgw}^{-1}$ . Cette solubilité augmente avec la température jusqu'à atteindre  $740 \text{ g.L}^{-1}$  à  $100^\circ\text{C}$ .<sup>40</sup> Comme le montre le tableau (Annexe 1-7), peu de données sont disponibles dans la littérature pour ce système.

- $\text{K}_2\text{SO}_4$

La solubilité du  $\text{K}_2\text{SO}_4$  dans l'eau passe de  $111,1 \text{ g.L}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$  à  $241 \text{ g.L}^{-1}$  à  $100^\circ\text{C}$ .<sup>40</sup> Comme pour le système contenant du sulfate de magnésium, très peu d'études ont été réalisées pour déterminer la solubilité du  $\text{CO}_2$  dans ces systèmes. Elles sont répertoriées dans de tableau disponible en Annexe 1-8.

- $\text{CaSO}_4$

Le sulfate de calcium est un sel très faiblement soluble dans l'eau ( $2,1 \text{ g.L}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$ ). Cette solubilité a même tendance à diminuer lorsque la température augmente puisqu'elle est de  $1,6 \text{ g.L}^{-1}$  à  $100^\circ\text{C}$ .<sup>40</sup> Notons que la solubilité du  $\text{CaSO}_4$  augmente en présence de  $\text{NaCl}$  dans la solution. En effet, Dai et al.<sup>44</sup> ont montré que la solubilité du sulfate de calcium à  $25^\circ\text{C}$  et  $0,1 \text{ MPa}$  passe de  $16,62 \text{ mmol.kgw}^{-1}$  dans l'eau pure à  $45,62$ ,  $54,97$  et  $59,27 \text{ mmol.kgw}^{-1}$  dans des solutions contenant respectivement  $1$ ,  $2$  et  $4 \text{ mol.kgw}^{-1}$  de  $\text{NaCl}$ .

Aucune étude expérimentale de mesure de solubilité du  $\text{CO}_2$  dans l'eau contenant du  $\text{CaSO}_4$  n'a été répertoriée ici. Dans leurs travaux Li et Duan<sup>45</sup> expliquent, que compte tenu de

la très faible solubilité de ce sel dans l'eau pure, son influence sera infime sur la solubilité du CO<sub>2</sub>.

### I.2.1.3. Système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Mélange de sels

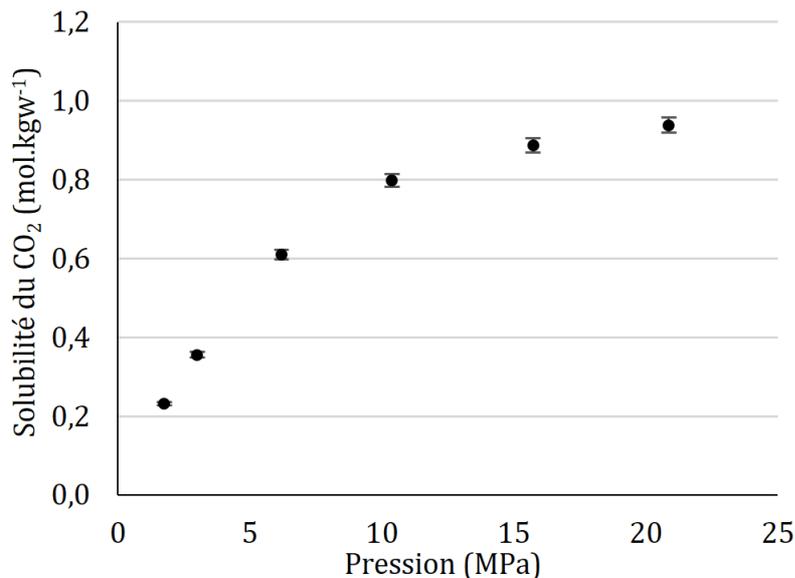
Depuis quelques années, on recense de plus en plus d'études menées sur la solubilité du CO<sub>2</sub> dans des solutions aqueuses contenant des mélanges salés. Dans sa thèse, Messabeb<sup>21</sup> a répertorié les publications consacrées à l'étude expérimentale de la solubilité du dioxyde de carbone dans des saumures à haute pression et haute température.

Pour rappel, l'eau issue du site de Strasbourg a les caractéristiques des eaux du Fossé Rhéna. Comme expliqué précédemment, ce sont des eaux très salées (TDS : Total Dissolved Solids autour de 100 g.L<sup>-1</sup>) contenant de nombreux ions chlorures, et beaucoup de CO<sub>2</sub> dissous, impliquant un pH acide compris entre 4,5 et 5,5.<sup>15</sup> La composition majoritaire de la saumure est rappelée ici : 1,2 mol.kgw<sup>-1</sup> de NaCl, 0,2 mol.kgw<sup>-1</sup> de CaCl<sub>2</sub> et 0,1 mol.kgw<sup>-1</sup> de KCl. Dans la littérature, quelques études ont permis la détermination de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans des eaux salées contenant majoritairement les espèces Na-Ca-(K)-Cl.

L'étude menée par Li et al.<sup>46</sup> en 2004 a été réalisée dans des conditions qui se rapprochent de celles rencontrées dans le Fossé Rhéna. En effet, la solubilité du CO<sub>2</sub> a été mesurée dans une saumure issue du réservoir de Weyburn (Canada) à 59°C et à des pressions comprises entre 1,76 et 20,87 MPa. La composition du fluide de Weyburn, disponible dans le Tableau 1-1, est assez proche de celle des fluides du Fossé Rhéna notamment du fait des concentrations élevées en ions chlorures, sodium et calcium. Les résultats de solubilité sont présentés sur la Figure 1-10. Ainsi à 59°C, on peut voir que la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau de formation de Weyburn varie entre 0,231 mol.kgw<sup>-1</sup> à 1,76 MPa et 0,939 mol.kgw<sup>-1</sup> à 20,87 MPa.

**Tableau 1-1.** Composition majoritaire de l'eau de formation de Weyburn<sup>46</sup>

	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
mol.kgw <sup>-1</sup>	1,211	0,047	0,011	0,021	1,418	0,04



**Figure 1-10.** Données de solubilité du CO<sub>2</sub> de la littérature obtenues à 59°C dans l'eau de formation de Weyburn<sup>46</sup>

Des données de solubilité du CO<sub>2</sub> dans les mélanges (NaCl + CaCl<sub>2</sub>) ont également été mesurées par volumétrie en 2011. Liu et al.<sup>47</sup> ont étudié la solubilité du dioxyde de carbone à 45°C à des pressions allant de 2,46 à 16,02 MPa. Les concentrations en NaCl étant de 0,95 mol.kgw<sup>-1</sup> et en CaCl<sub>2</sub> de 0,5 mol.kgw<sup>-1</sup>. Dans ce même article, les auteurs présentent les résultats pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub>-KCl à trois températures différentes 35, 45 et 55°C et pour des pressions allant de 1,34 à 15,85 MPa. Trois systèmes de trois concentrations différentes ont été étudiés :

- NaCl à 0,300 mol.kgw<sup>-1</sup>, KCl à 0,235 mol.kgw<sup>-1</sup> et CaCl<sub>2</sub> à 0,158 mol.kgw<sup>-1</sup>
- NaCl à 0,633 mol.kgw<sup>-1</sup>, KCl à 0,497 mol.kgw<sup>-1</sup> et CaCl<sub>2</sub> à 0,367 mol.kgw<sup>-1</sup>
- NaCl à 0,952 mol.kgw<sup>-1</sup>, KCl à 0,746 mol.kgw<sup>-1</sup> et CaCl<sub>2</sub> à 0,501 mol.kgw<sup>-1</sup>

Dans leurs travaux en 2013, Tong et al.<sup>48</sup> ont mesuré la solubilité du CO<sub>2</sub> dans un mélange de NaCl (0,910 mol.kgw<sup>-1</sup>) et KCl (0,143 mol.kgw<sup>-1</sup>) entre 309 et 424 K et 1,1 et 17 MPa.

Les travaux réalisés par Zhao et al.<sup>49</sup> en 2015 ont également permis d'obtenir de nouvelles données de solubilité du dioxyde de carbone dans des saumures synthétiques. La première, appelée PR1, contient majoritairement du NaCl et du CaCl<sub>2</sub> avec d'autres composés minoritaires. La seconde, nommée PR2, est uniquement composée de chlorure de sodium et de chlorure de calcium en mélange à des concentrations respectives de 1,06 et 0,2 mol.kgw<sup>-1</sup> entre 50 et 150°C à des pressions comprises entre 10 et 17,5 MPa. Les conditions qui ont été étudiées

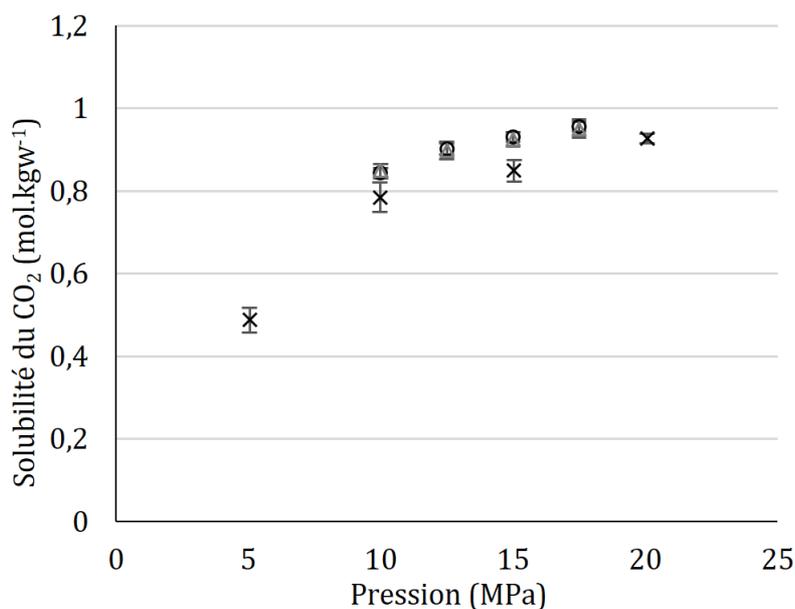
(molalités, températures et pressions) se rapprochent des conditions que l'on désire étudier dans le cadre de cette thèse.

Ces données de solubilité du CO<sub>2</sub> obtenues dans les saumures synthétiques ont été comparées avec les données obtenues pour une saumure issue d'un réservoir à 55°C. Les compositions des saumures synthétiques et de la saumure naturelle sont présentées dans le Tableau 1-2.

**Tableau 1-2.** Composition des saumures synthétiques et naturelles (en mol.kgw<sup>-1</sup>)<sup>49</sup>

	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
<b>Saumure synthétique PR1</b>	1,10	0,14	0,02	0,05	1,46	0,02
<b>Saumure synthétique PR2</b>	1,06	0,22	-	-	1,49	-
<b>Saumure naturelle Mt Simon</b>	0,96	0,16	0,02	0,05	1,36	0,02

Les résultats obtenus à 50°C pour les saumures synthétiques PR1 et PR2 et pour la saumure naturelle à 55°C sont présentés sur la Figure 1-11. Les auteurs ont montré que les données obtenues pour les saumures synthétiques PR1 et PR2 sont très proches, avec une déviation inférieure à 1 %. Cela tend à montrer que les ions présents en minorité dans la saumure synthétique PR1 n'ont pas d'influence sur la solubilité du CO<sub>2</sub>. Il est difficile de comparer directement les valeurs obtenues pour les saumures synthétiques avec celles mesurées pour la saumure naturelle car elles n'ont pas été déterminées à la même température. Néanmoins, on



**Figure 1-11.** Données de solubilité du CO<sub>2</sub> de la littérature obtenues à 50°C dans les eaux synthétiques PR1 (O) et PR2 (Δ) et à 55°C dans l'eau naturelle de Mont Simon (X)<sup>49</sup>

peut voir que les données de solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau de Mont Simon sont plus faibles que dans les eaux synthétiques, ce qui est cohérent puisqu'elles ont été obtenues à une température plus élevée.

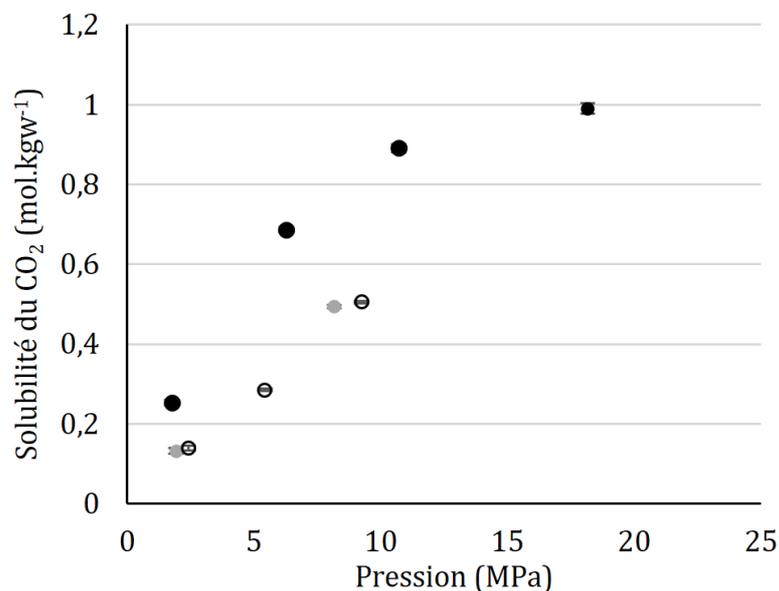
En 2016, Jacob and Saylor<sup>50</sup> ont mesuré la solubilité du CO<sub>2</sub> dans deux saumures synthétiques contenant un mélange de NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub> et MgCl<sub>2</sub> à 297 K entre 0,5 et 14 MPa.

Enfin, en 2018, Ahmadi et Chapoy<sup>51</sup>, ont réalisé une étude sur la solubilité du CO<sub>2</sub> dans une eau contenant un mélange salé dont la composition est présentée dans le Tableau 1-3. Les quantités de NaCl et CaCl<sub>2</sub> présentes dans cette eau sont relativement proches de celles présentes dans les eaux que l'on souhaite étudier dans cette thèse.

**Tableau 1-3.** Composition de l'eau étudiée par Ahmadi et Chapoy<sup>51</sup>

	NaCl	CaCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	KCl	SrCl <sub>2</sub>	BaCl <sub>2</sub>
<b>mol.kgw<sup>-1</sup></b>	1,304	0,072	0,01	0,01	0,004	0,002

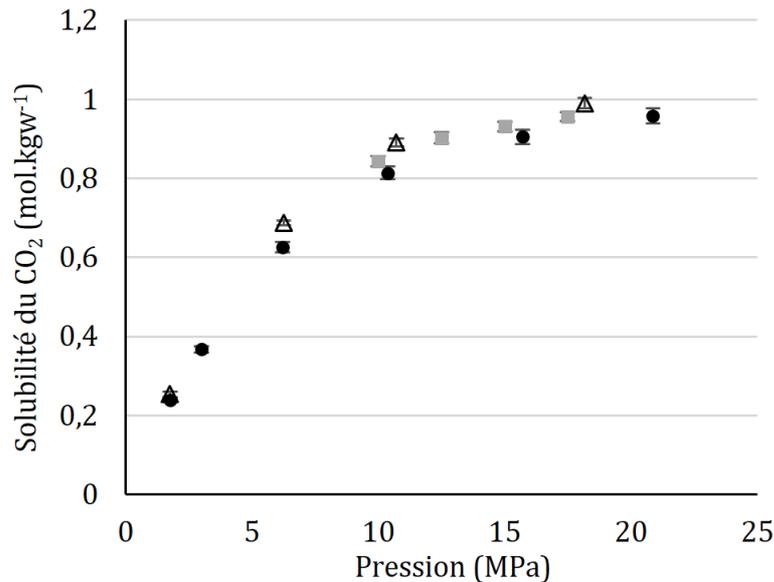
Les mesures ont été réalisées entre 30 et 150°C et pour des pressions allant jusqu'à 38,8 MPa. Les résultats de cette étude à 50, 100 et 150°C pour des pressions comprises entre 1 et 20 MPa sont reportés sur la Figure 1-12.



**Figure 1-12.** Données de solubilité du CO<sub>2</sub> de la littérature obtenues à 50°C (●), 100°C (◐) et 150°C (○) par Ahmadi et Chapoy<sup>51</sup>

Les données mesurées par Li et al.<sup>46</sup>, Zhao et al.<sup>49</sup> et Ahmadi et Chapoy<sup>51</sup> dans des eaux dont la composition est proche de celle étudiée dans cette thèse sont reportées sur la Figure 1-13, pour une température proche de 50°C. Bien qu'il soit difficile de comparer directement ces

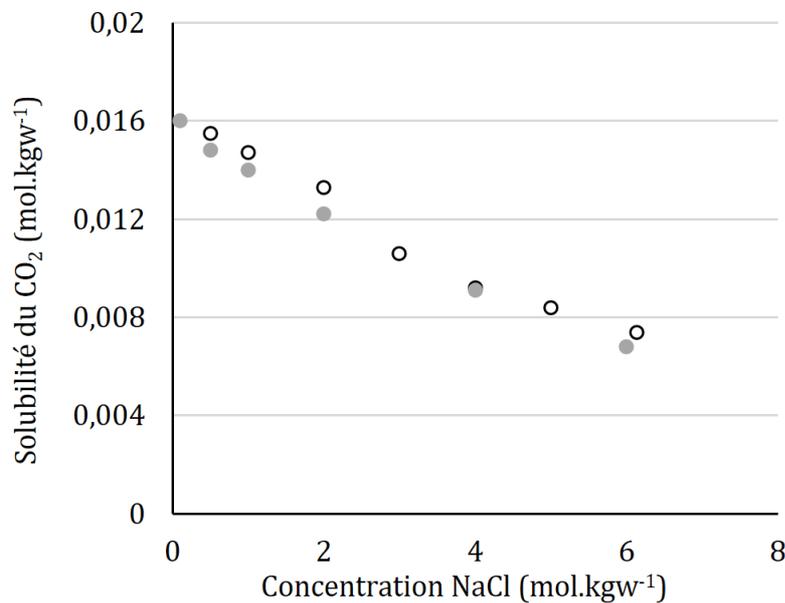
données car elles n'ont pas été mesurées dans des solutions exactement de même composition, on observe des tendances. Les données acquises par Li et al.<sup>46</sup> sont légèrement inférieures aux autres puisqu'elles ont été acquises à 59°C. Ainsi, on vérifie bien que l'augmentation de la température entraîne une diminution de la solubilité. Les valeurs de solubilité du CO<sub>2</sub> sont comprises entre 0,25 mol.kgw<sup>-1</sup> et 1 mol.kgw<sup>-1</sup> pour des pressions variant de 1 à 20 MPa.



**Figure 1-13.** Données de solubilité du CO<sub>2</sub> dans les mélanges salés obtenues par Li et al.<sup>46</sup> à 59°C (●), Zhao et al.<sup>49</sup> à 50°C (■) et Ahmadi et Chapoy<sup>51</sup> à 50°C (△)

Dans la partie précédente I.2.1.2.2, nous avons vu qu'aucune étude n'avait été menée à notre connaissance sur le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaSO<sub>4</sub>. Néanmoins, He et Morse, en 1993, ont mesuré la solubilité du CO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse de NaCl et CaSO<sub>4</sub>.<sup>52</sup> La présence de NaCl permet de faciliter la solubilisation du CaSO<sub>4</sub> dans l'eau. Les mesures ont été réalisées entre 0 et 90°C à basse pression avec des concentrations en NaCl allant de 1 à 6 mol.kgw<sup>-1</sup>. Les données de solubilité du CO<sub>2</sub> obtenues dans des solutions de différentes concentrations en NaCl sans puis avec ajout de CaSO<sub>4</sub> à 50°C et 0,087 MPa sont reportées sur la Figure 1-14. On observe que l'ajout de CaSO<sub>4</sub> permet d'abaisser la solubilité du CO<sub>2</sub>. Il convient toutefois de noter que son effet sur la solubilité du dioxyde de carbone est faible compte tenu de la faible quantité de CaSO<sub>4</sub> présente en solution aqueuse. En effet, à 0,5 mole de NaCl et en absence de CaSO<sub>4</sub>, la solubilité du CO<sub>2</sub> est de 0,0155 mol.kgw<sup>-1</sup> alors qu'avec un ajout de 0,01 mol.kgw<sup>-1</sup> de CaSO<sub>4</sub>, elle passe à 0,0148 mol.kgw<sup>-1</sup>. Cela correspond à une diminution de solubilité de l'ordre de sept dixièmes de millimole par kilogramme d'eau (environ 5 %). Lorsqu'on passe à 1 mole de NaCl, la solubilité du dioxyde de carbone passe de 0,0147 mol.kgw<sup>-1</sup> en l'absence de CaSO<sub>4</sub> à 0,014 mol.kgw<sup>-1</sup> avec 0,01 mol.kgw<sup>-1</sup> de CaSO<sub>4</sub> soit également une diminution de sept

dixièmes de millimole par kilogramme d'eau, soit 5 % d'écart. Ces valeurs ont été mesurées par chromatographie gazeuse avec une précision de 1 %.

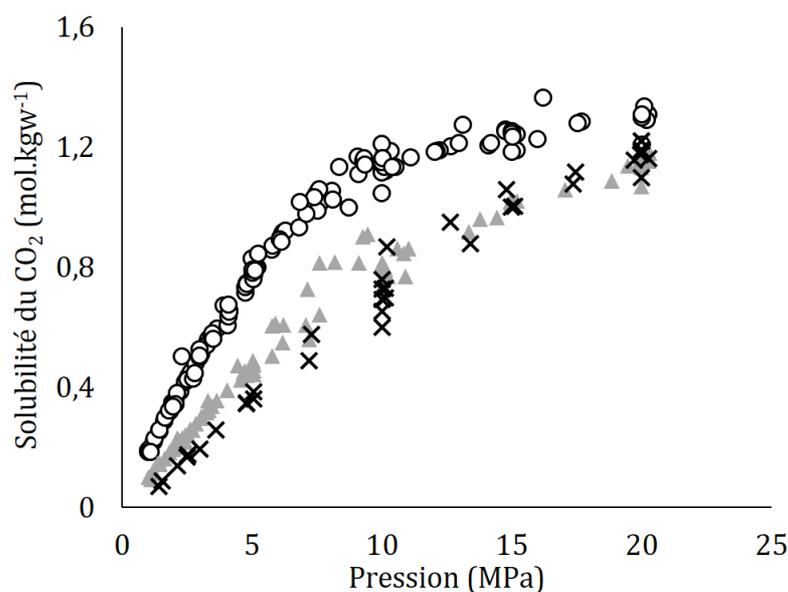


**Figure 1-14.** Données de solubilité du CO<sub>2</sub> dans une solution aqueuse de NaCl seul (○) à différentes concentrations puis avec ajout de 0,01 mol.kgw<sup>-1</sup> de CaSO<sub>4</sub> (●) à 50°C et 0,087 MPa<sup>52</sup>

### I.2.2. Evolution de la solubilité en fonction de différents paramètres

#### I.2.2.1. Pression et Température

La Figure 1-15 présente une comparaison de trois isothermes obtenues à 50, 100 et 150°C avec les données de la littérature pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.



**Figure 1-15.** Influence de la température et de la pression sur la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau pure. Les données représentées ont été mesurées à 50°C (○), 100°C (▲) et 150°C (×).

Sur la gamme de pression de 1 à 20 MPa, on peut tout d'abord observer qu'une augmentation de la pression entraîne une augmentation de la solubilité du CO<sub>2</sub> quelle que soit la température d'étude. On peut également remarquer qu'à basse température, 50°C, la solubilité augmente significativement lors de l'augmentation de la pression, puis, à partir d'environ 10 MPa cet effet s'atténue. Lorsque la température est plus élevée, l'atténuation de cet effet n'est pas observée.

Ces courbes mettent également en évidence que dans cette gamme de pression, une augmentation de la température mène à la diminution de la solubilité du dioxyde de carbone dans la solution aqueuse. Cependant, on peut également noter que cet effet de température est atténué lorsque la pression augmente. En effet, les données de solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau pure obtenues par Messabeb<sup>21</sup> montrent qu'à 5 MPa la solubilité diminue de 0,791 à 0,386 mol.kgw<sup>-1</sup> quand on passe de 50 à 150°C (gap de 51 %) alors qu'à 20 MPa, la solubilité passe de 1,308 à 1,174 mol.kgw<sup>-1</sup> lorsque la température augmente de 50 à 150°C (gap de 10 %).

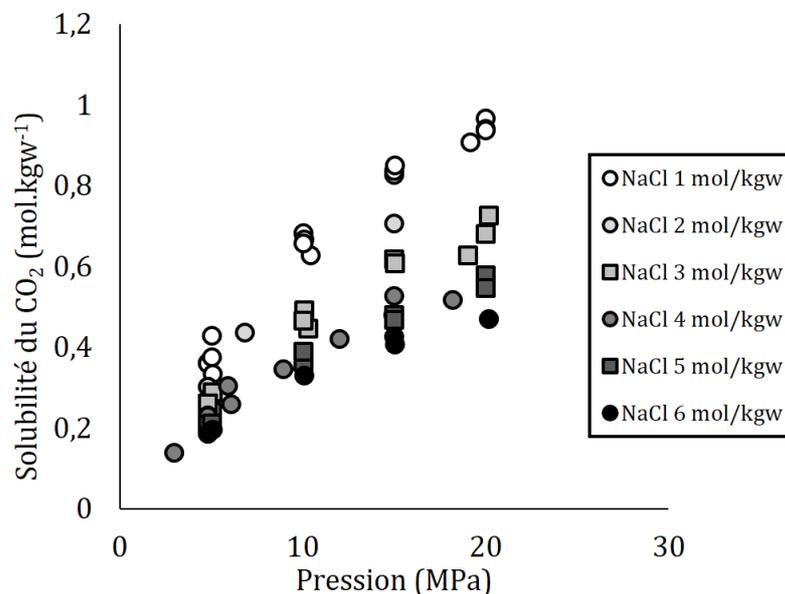
#### I.2.2.2. Salinité

La Figure 1-16 présente les résultats disponibles dans la littérature pour les mesures de solubilité du CO<sub>2</sub> à 100°C sur une gamme de pression allant de 1 à 20 MPa dans des solutions salées comprenant du NaCl à différentes salinités (de 1 à 6 mol.kgw<sup>-1</sup>). Les résultats montrent que plus la quantité de sel présente dans le système est élevée, plus la solubilité du CO<sub>2</sub> diminue. En effet, plus le sel est présent en solution, plus les molécules d'eau participent à la solvation des ions. Ce phénomène se produit lors de la dissolution d'un composé. Les molécules de solvant, ici l'eau, entrent en interaction avec les ions de l'espèce chimique, ici le sel, introduite en solution. Ainsi, il y aura moins de molécules d'eau disponibles pour participer à la solubilisation du dioxyde de carbone.<sup>47,50</sup>

Cette observation correspond à ce qu'on appelle plus généralement le « salting-out-effect ». C'est la diminution de la solubilité d'un gaz dans un solvant contenant un ou plusieurs sels par rapport à la solubilité de ce gaz dans un solvant pur dans les mêmes conditions de pression et température.<sup>21</sup> Le pourcentage de diminution de la solubilité du CO<sub>2</sub> peut être calculé grâce à l'équation 1-1:

$$S.O\% = \frac{100 \times (S_0 - S)}{S_0} \quad \mathbf{1-1}$$

Avec  $S_0$  la solubilité du  $\text{CO}_2$  dans l'eau pure et  $S$  la solubilité du  $\text{CO}_2$  dans une solution salée



**Figure 1-16.** Influence de la quantité de NaCl sur la solubilité du  $\text{CO}_2$  à  $100^\circ\text{C}$

### I.3. Conclusions

La première partie de cette étude bibliographique s'intéressait principalement à l'aspect thermodynamique des fluides géothermaux. L'état de l'art réalisé a permis de présenter brièvement les différentes méthodes existantes pour déterminer la solubilité du  $\text{CO}_2$  dans des solutions aqueuses à haute pression et haute température. Ces méthodes sont classées en deux catégories : les méthodes synthétiques et les méthodes analytiques. Parmi les méthodes analytiques, la titration, déjà utilisée au LaTEP, est une technique assez simple à mettre en œuvre et qui offre la possibilité d'obtenir des mesures répétables et concordantes avec celles existantes dans la littérature. Néanmoins, elle nécessite le prélèvement d'une partie de la phase liquide. Cette étape doit être maîtrisée précisément pour ne pas déstabiliser le système à l'équilibre thermodynamique. La compensation de pression par l'ajout instantané de gaz permet par exemple de pallier cette difficulté.

La suite de l'étude a été consacrée aux mesures expérimentales de solubilité du  $\text{CO}_2$  dans l'eau et les eaux salées à haute pression et haute température disponible dans la littérature. Nous avons observé que de nombreuses données relatives aux systèmes  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}$ ,  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCl}_2$  et  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-KCl}$  ont été publiées. Bien que nous ayons vu

que les données dans nos gammes de concentration, température et pression n'étaient pas disponibles, il en existe de nombreuses sur d'autres gammes. Elles ont ainsi permis l'optimisation des paramètres d'interaction pour l'utilisation de modèle thermodynamique pour le calcul de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans des mélanges binaires (H<sub>2</sub>O-Sel). Pour les mélanges salés, en revanche, les données sont plus rares. Or, les paramètres d'interaction dans le cas de mélanges de sels, doivent être optimisés à partir de données expérimentales. Il est donc primordial d'acquérir de nouvelles données de solubilité du CO<sub>2</sub> dans les mélanges afin de décrire au mieux ces systèmes. Cette étude bibliographique a également permis de rappeler l'influence de la température, de la pression et de la salinité sur la solubilité du CO<sub>2</sub>.

La deuxième partie de ce chapitre a pour but d'apporter des éclairages sur la compréhension du phénomène complexe de corrosion en milieu géothermal. C'est un problème récurrent pour les industriels qui doivent choisir les matériaux adéquats pour être exposés à un milieu donné afin d'éviter la fragilisation des installations.

## II. Etude de la corrosion des matériaux dans les saumures à haute température et haute pression

### II.1. La corrosion dans les équipements géothermaux

#### II.1.1. Les fluides géothermaux

Pour comprendre et appréhender au mieux le phénomène de corrosion dans les équipements en géothermie, il faut connaître la composition du fluide. Généralement, la composition de ce fluide n'est connue qu'à l'étape de forage et elle est souvent complexe. Outre la présence de très nombreux sels et espèces dissoutes en phase aqueuse, des gaz sont également présents sous forme dissoute. La température et la pression sont également des données très importantes. En effet, les variations de ces deux paramètres provoquent des changements de propriétés du fluide (précipitation, variation du pH) qui ont un effet direct sur le phénomène de corrosion.

Généraliser les phénomènes de corrosion est impossible car les fluides sont différents en fonction de l'endroit où ils se trouvent sur la planète. Il est néanmoins possible de reporter des tendances de fluides plus ou moins corrosifs. Récemment, Nogara et Zarrouk<sup>53</sup> ont publié un article de revue dans lequel les fluides sont classés selon leur degré de corrosivité. Dans le Tableau 1-4, les fluides sont classés par ordre de corrosivité décroissante. Ce classement est basé sur le TKS (Total Key Species), analogue au TDS (Total Dissolved Solids). Cet indicateur représente la somme des espèces identifiées comme responsables de la corrosion : les chlorures, les sulfates, le CO<sub>2</sub>, les bicarbonates, les carbonates et les espèces ammoniacales.

**Tableau 1-4.** Classement des fluides géothermaux selon leur corrosivité<sup>53</sup>

Classement	Caractéristiques	TKS (g.L <sup>-1</sup> )	pH	Exemples de sites
I	Fluide hyper salé à pH acide	>100	<5	Salton Sea (Californie)
II	Fluide salé à pH acide	1-100	3-5	Soultz-sous-Forêts (France)
III	Fluide salé à pH neutre	10-20	5-6	Cerro Prieto (Mexique)
IV	Fluide modérément salé à pH neutre	0,5-10	5-6	Ahuchapan (Salvador)
V	Fluide peu salé à pH basique	<5	>7	Islande, Bassin molassique (Autriche)

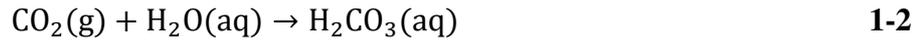
### II.1.2. Les différents types de corrosion

La corrosion des métaux est un phénomène naturel. Lors de l'immersion d'un métal dans une solution électrolytique, la partie métallique est un conducteur d'électrons alors que la solution conduit les ions. La corrosion est un processus électrochimique. Il s'agit d'une réaction d'oxydo-réduction qui a lieu entre le métal et son environnement de nature chimique agressive. Une oxydation (perte d'électrons) a lieu au niveau du métal, engendrant une altération du matériau. La détérioration des matériaux par les fluides géothermaux a lieu sous différentes formes qui dépendent de la composition du fluide, des contraintes mécaniques du matériau utilisé et du débit du fluide. La connaissance des différents types de corrosion dans les installations géothermiques est un élément essentiel afin de mieux comprendre ce phénomène.

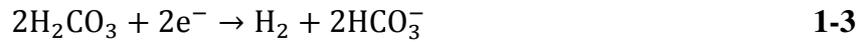
#### II.1.2.1. La corrosion causée par les eaux géothermales

##### II.1.2.1.1. La corrosion uniforme (ou généralisée)

C'est une attaque de toute la surface du métal qui a lieu à la même vitesse.<sup>54-56</sup> C'est la forme de corrosion la plus fréquente mais elle reste généralement moins dangereuse que les autres. Ce type de corrosion a lieu lorsque le milieu corrosif a accès de manière uniforme à la surface métallique. La corrosion uniforme est le résultat de réactions électrochimiques. En présence de CO<sub>2</sub>, le processus de corrosion uniforme peut être résumé par 3 réactions cathodiques (1-3 à 1-5) et une réaction anodique (1-6). Dans un premier temps, le CO<sub>2</sub> gazeux se dissout dans l'eau pour former l'acide carbonique selon l'équation 1-2 qui corrode ensuite l'acier.



3 réactions cathodiques :



1 réaction anodique :



Cela provoque alors une perte d'épaisseur du métal dans le temps. Il est ainsi possible de calculer une vitesse de corrosion en mm/an (équation 1-7), dans le cas où aucune autre forme de corrosion n'a lieu.

$$v = \frac{87600 \Delta m}{t \rho S} \quad \mathbf{1-7}$$

Avec  $v$  la vitesse de corrosion en mm/an,  $\Delta m$  la perte de masse en g,  $t$  le temps d'exposition en heures,  $\rho$  la masse volumique du métal en  $\text{g.cm}^{-3}$ ,  $S$  la surface en  $\text{cm}^2$  et 87600 est le facteur de conversion d'heures en année et de centimètres en millimètres.

Pour des applications géothermiques, on considère que la vitesse de corrosion est acceptable si elle ne dépasse pas la valeur seuil fixée à 0,3 mm/an.<sup>54</sup> Cette valeur correspond en effet à une perte d'épaisseur de 6 mm en 20 ans de service. La Figure 1-17 présente une photographie de la corrosion uniforme visible en tête d'un puits géothermal.<sup>53</sup>



**Figure 1-17.** Corrosion uniforme observée en tête de puits géothermal<sup>53</sup>

### II.1.2.1.2. La corrosion par piqûres

Cette forme de corrosion très localisée, présentée sur la Figure 1-18 (a), a généralement lieu au niveau des défauts de la couche d'oxyde ou des inhomogénéités de la surface du métal.<sup>57</sup> Ces défauts (de très petite surface) jouent le rôle d'anodes tandis que la surface passivée du métal se comporte comme la cathode. Ce rapport de surface, à l'avantage de la cathode, engendre une corrosion très rapide et profonde.<sup>54-56</sup>

De très fortes concentrations en anions agressifs comme les ions chlorures (100 à 190 g.L<sup>-1</sup>) ou les ions sulfates (250 mg.L<sup>-1</sup>) conjuguées à de faibles valeurs de pH, souvent occasionnées par la présence de CO<sub>2</sub> ou H<sub>2</sub>S, augmentent considérablement le risque de corrosion par piqûres dans les installations.<sup>53,54</sup>

Il est possible d'évaluer la résistance à la corrosion par piqûres d'un matériau en calculant le nombre équivalent de résistance aux piqûres (PREN) à partir des équations 1-8 et 1-9. Ce nombre qui dépend de la composition des alliages permet d'obtenir une tendance, et par conséquent aide à sélectionner les matériaux les plus résistants pour les installations géothermiques. Les alliages ayant un PREN supérieur à 32 sont considérés comme résistants à la corrosion par piqûres dans l'eau de mer.<sup>54</sup>

$$\text{PREN}(\text{acier inoxydable}) = w_{\text{Cr}} + 3,3 (w_{\text{Mo}} + 0,5 w_{\text{W}}) + 16 w_{\text{N}} \quad \mathbf{1-8}$$

$$\text{PREN}(\text{alliage à base de Ni}) = w_{\text{Cr}} + 1,5 (w_{\text{Mo}} + w_{\text{W}} + w_{\text{Nb}}) \quad \mathbf{1-9}$$

Avec  $w_{\text{Cr}}$  le pourcentage massique de chrome,  $w_{\text{Mo}}$  le pourcentage massique de molybdène,  $w_{\text{N}}$  le pourcentage massique d'azote,  $w_{\text{W}}$  le pourcentage massique de tungstène et  $w_{\text{Nb}}$  le pourcentage massique de niobium.

### II.1.2.1.3. La corrosion caverneuse

Ce type de corrosion est semblable à la corrosion par piqûres mais toutefois plus agressif.<sup>55</sup> Les saumures qui stagnent dans les crevasses participent à l'augmentation de la concentration des agents corrosifs localement et conduisent à la destruction de la couche de passivation, comme on peut le voir sur la Figure 1-18 (b). La corrosion par effet de crevasse se limite aux zones confinées contrairement à la corrosion par piqûres qui a lieu en toute zone du métal. En revanche, tout comme la corrosion par piqûres, elle dépend de la concentration en ions chlorures, sulfures, de la température, de la présence d'oxygène et du pH. Pour éviter ce

type de corrosion, il est recommandé d'utiliser des alliages dont le PREN est supérieur à 40 pour l'eau de mer.<sup>54</sup>



**Figure 1-18.** Exemples de corrosion par piqûres (a) et par crevasses (b) dans des installations<sup>57</sup>

#### *II.1.2.1.4. La corrosion galvanique*

Elle se produit lorsque deux métaux, ayant des potentiels électrochimiques différents, sont mis en contact par un électrolyte conducteur. Le métal le moins noble, avec le potentiel le plus faible, agit comme une anode et s'oxyde, alors que l'autre métal est le lieu de la réduction. De plus, si la surface anodique est inférieure à la surface cathodique, la vitesse de dissolution du métal le moins noble sera très élevée.<sup>54-56</sup>

#### *II.1.2.1.5. La corrosion microbienne*

La corrosion microbienne est une forme de corrosion causée par des micro-organismes. Les parties des équipements ayant une température proche de 90-100°C sont particulièrement affectées. Néanmoins, les micro-organismes peuvent continuer à grossir dans des milieux où les températures atteignent jusqu'à 140°C.<sup>54</sup> Les bactéries sulfato-réductrices (BSR) et les bactéries réductrices de thiosulfates (BTR) sont les micro-organismes corrosifs les plus étudiés. Ce sont des bactéries sulfurogènes c'est-à-dire qui transforment les sulfates en sulfures.<sup>58</sup> La corrosion générée est généralement anaérobie et peut parfois atteindre des vitesses très élevées de l'ordre de 10 à 15 mm/an<sup>59</sup> dans le cas de BTR.

Plusieurs modèles ont été proposés pour tenter d'expliquer le mécanisme par lequel les BSR influencent la corrosion des métaux (dépolarisation cathodique, dépolarisation anodique...)<sup>58,60</sup>

### II.1.2.2. La corrosion causée par les contraintes mécaniques

#### La corrosion sous contrainte (SCC : Stress Corrosion Cracking)

Elle provient de la combinaison d'une contrainte mécanique en tension et d'un milieu agressif. Ce type de corrosion provoque des fissures perpendiculaires à la direction de propagation de la contrainte. Les contraintes peuvent être d'origine thermique, résiduelle ou en tension.<sup>54</sup>

Lorsque le matériau est soumis à des contraintes mécaniques en présence de H<sub>2</sub>S, on parle alors de corrosion par fissuration des sulfures.<sup>55</sup>

#### *II.1.2.2.1. La fragilisation par l'hydrogène (HIC : Hydrogen Induced Cracking)*

Elle se produit lorsque les matériaux sont en contact avec des saumures contenant H<sub>2</sub>S. L'atome d'hydrogène diffuse à l'intérieur du métal et se recombine au niveau des défauts du métal en formant de l'hydrogène moléculaire. Des cloques apparaissent à la surface du métal. La fragilisation par l'hydrogène entraîne une diminution importante de la capacité du métal à se déformer, le rendant fragile.<sup>55,59</sup>

#### *II.1.2.2.2. La corrosion fatigue*

Elle se différencie de la corrosion sous contrainte par le fait qu'ici les contraintes ne sont plus statiques mais cycliques. Des températures élevées, de faibles pH, l'acidité et la composition du milieu ont un impact sur la sensibilité des matériaux à cette forme de corrosion.<sup>54,55</sup>

#### *II.1.2.2.3. L'érosion-corrosion*

Ce type de corrosion est causé par le mouvement relatif du fluide corrosif et du métal. L'érosion-corrosion est amplifiée par des phénomènes de turbulence et la vitesse du fluide. Cela débute généralement par la destruction de la couche protectrice, ce qui expose alors la surface.<sup>54,55</sup>

### II.1.3. Paramètres des eaux géothermales influençant la corrosion

Comme nous l'avons expliqué précédemment, de nombreuses variables sont susceptibles d'influencer la vitesse de corrosion.

### II.1.3.1. La température

Généralement la vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de la température. Ceci est principalement dû au fait que la vitesse des réactions électrochimiques et de la diffusion des ions augmente.<sup>61</sup> Néanmoins, la vitesse de corrosion peut diminuer avec l'augmentation de la température lorsque celle-ci influe sur d'autres facteurs, notamment la nature des produits de corrosion. Dugstad et al.<sup>62</sup> ont montré que dans des systèmes avec du CO<sub>2</sub> dissous, une couche protectrice de carbonate de fer se forme à la surface des aciers au carbone. Ce produit de corrosion est poreux à basse température ( $T < 40^{\circ}\text{C}$ ) mais il devient plus dense et donc plus protecteur à haute température ( $T > 60^{\circ}\text{C}$ ). Cela induit ainsi une diminution de la vitesse de corrosion avec l'augmentation de la température.

### II.1.3.2. Le pH

Le phénomène de corrosion est très dépendant du pH de la solution. Les milieux acides sont plus corrosifs que les milieux neutres ou basiques. Dans les milieux peu salés, le pH de la solution est d'ailleurs le facteur principal qui influence la corrosion. La présence de dioxyde de carbone dissous contribue également à la diminution du pH et de ce fait entraîne une augmentation de la vitesse de corrosion.<sup>54</sup>

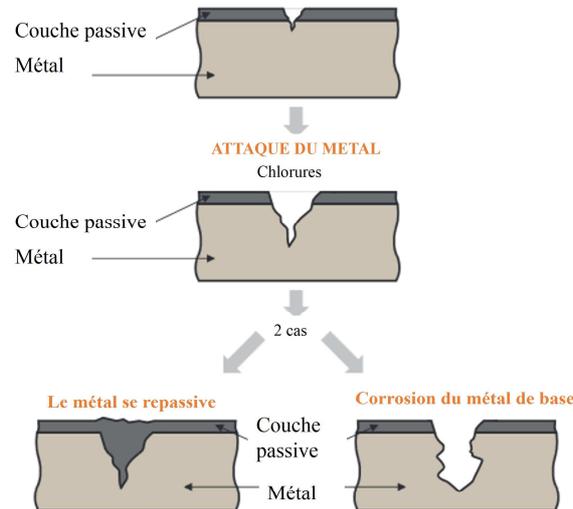
Lichti et al.<sup>63</sup> ont étudié l'effet du pH sur la corrosion d'un acier au carbone dans un fluide géothermal. Les résultats obtenus ont permis de montrer que l'augmentation du pH permet de diminuer considérablement la vitesse de corrosion. L'étude a été menée pour des valeurs de pH de 1, 2, 3, 4 et 5. Les vitesses de corrosion résultantes sont respectivement de 340, 30, 5, 0,4 et 0,7 mm/an. Ces observations sont également observées par Prawoto et al.<sup>61</sup> et Pessu et al.<sup>64</sup> qui ont mis en évidence que plus le pH est élevé, plus la couche formée par les produits de corrosion sera protectrice et ainsi moins sensible à la corrosion, notamment par piqûres.

### II.1.3.3. Influence des ions

#### II.1.3.3.1. Ions chlorures

Ces ions sont généralement très présents dans les saumures sous la forme de sels NaCl, CaCl<sub>2</sub> ou encore KCl. La présence d'ions chlorures dans le fluide participe à l'augmentation de sa conductivité. Lorsque la conductivité d'un fluide est élevée, il transmet plus facilement un courant de corrosion, ce qui engendre une augmentation de la vitesse de corrosion.<sup>61</sup> Au-delà de l'augmentation de la conductivité du fluide, la présence d'ions chlorure dans le milieu

empêche également la formation d'une couche de passivation ou provoque sa cassure. Les ions chlorures s'accumulent au niveau des défauts de cette couche de passivation et engendrent sa détérioration. Cela génère ainsi de la corrosion localisée (piqûres, crevasses ou SCC), comme l'illustre la Figure 1-19.<sup>56</sup>



**Figure 1-19.** Mécanisme de la corrosion par piqûres par les ions chlorures<sup>56</sup>

#### II.1.3.3.2. Ions sulfates

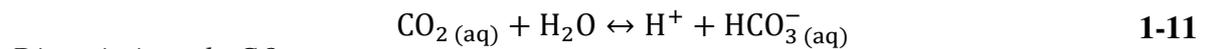
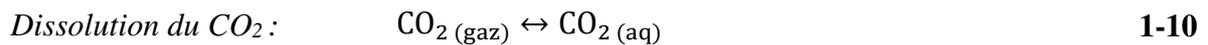
Ces ions sont rarement la cause de corrosion sévère.<sup>55</sup> Cependant, lorsque leur concentration dépasse 250 ppm, ils peuvent initier la corrosion par piqûres de manière identique à celle provoquée par les ions chlorures.<sup>54</sup>

#### II.1.3.4. Influence des gaz

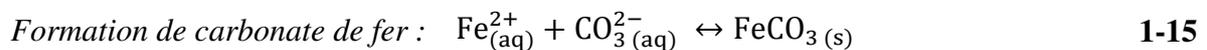
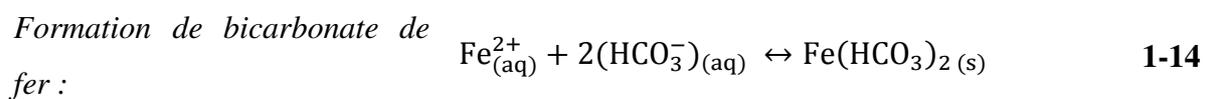
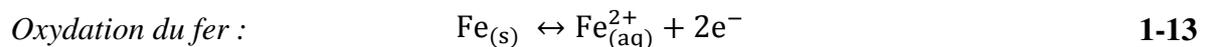
##### II.1.3.4.1. Effet du CO<sub>2</sub>

De la même manière que les ions chlorures, le CO<sub>2</sub> dissous est une espèce très présente dans les saumures et participe à l'acidification de la solution. Ainsi, lorsque la quantité de CO<sub>2</sub> augmente, le pH diminue. Cette présence provoque l'attaque de la couche de passivation et participe à l'augmentation de la vitesse de corrosion.<sup>55,56</sup> Par exemple, à 60°C, De Waard and Milliams<sup>66</sup> ont montré que lorsque la pression partielle passe de 0,01 à 0,08 MPa, la vitesse de corrosion augmente de 0,7 à 3 mm/an.

A l'état gazeux, dioxyde de carbone n'est pas corrosif. Néanmoins, il le devient dès lors qu'il est dissous dans l'eau du fait de son hydratation en acide carbonique et de sa dissociation en ions carbonates et bicarbonates.<sup>67</sup>



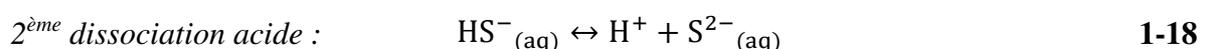
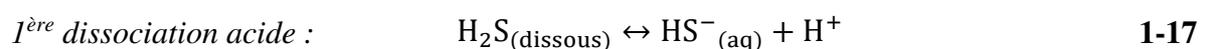
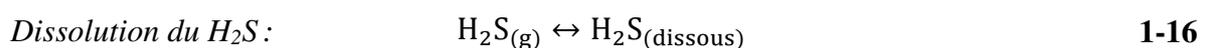
Lorsqu'une eau corrosive contenant du CO<sub>2</sub> dissous entre en contact avec un métal ferreux le processus de corrosion débute. La réaction d'oxydation de l'acier provoque un enrichissement de la solution en Fe<sup>2+</sup>. De plus, une réaction entre les ions Fe(II) et les ions carbonates peut avoir lieu générant la précipitation de carbonate de fer (sidérite). Cette couche de sidérite possède un caractère plus ou moins protecteur.<sup>68</sup>



#### II.1.3.4.2. Effet de H<sub>2</sub>S

De très faibles concentrations en H<sub>2</sub>S (de l'ordre de 5 ppm) peuvent avoir une très forte influence et provoquer l'attaque de la couche de passivation, ce qui mène à une forte susceptibilité à la corrosion localisée. L'acier peut se fissurer à cause de la corrosion et de contraintes mécaniques en présence d'eau et d'H<sub>2</sub>S, c'est ce qu'on appelle la dégradation par fissuration des sulfures. Les matériaux peuvent également subir une dégradation à cause de la diffusion interne de l'hydrogène.<sup>59</sup> En présence d'oxygène, H<sub>2</sub>S peut être oxydé en acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ce qui participe à la diminution du pH et de ce fait augmente la sensibilité à la corrosion.<sup>54-56</sup>

Le comportement de H<sub>2</sub>S est très similaire à celui du CO<sub>2</sub> pour la corrosion uniforme. Cette espèce est plus soluble que le dioxyde de carbone mais moins acide, le pH final de la solution aqueuse contenant l'une ou l'autre des espèces sera donc très proche pour une même pression partielle de H<sub>2</sub>S ou CO<sub>2</sub>. Les produits de corrosion uniforme formés sont généralement des sulfures de fer qui ont un caractère assez peu protecteur.<sup>59</sup>



#### II.1.3.4.3. Effet de l'oxygène

Les eaux profondes ne contiennent généralement pas d'oxygène. La présence d'oxygène n'est donc pas courante dans les fluides géothermaux. En revanche, lorsque l'oxygène dissous est présent, même en faible quantité, il peut provoquer d'importantes dégradations. Moins de 100 ppb d'oxygène dissous peuvent causer une corrosion sous contrainte par les ions chlorures dans les eaux chaudes. De plus, à 30 ppb, la vitesse de corrosion est multipliée par 4. La contamination par l'oxygène pendant l'extraction doit être empêchée le plus tôt possible et elle doit aussi être évitée lors de l'injection du fluide dans le puits de réinjection.

#### II.1.3.4.4. Effet de l'ammoniac

Le gaz ammoniac  $\text{NH}_3$  peut être produit par la décomposition chimique de composés contenant de l'azote. Au contact de l'eau, il forme l'hydroxyde d'ammonium (ou ammoniaque).



L'ammoniac et l'hydroxyde d'ammonium sont deux composés capables de corroder le cuivre et ses alliages en formant un complexe métallique soluble menant à une corrosion uniforme ou sous contrainte.<sup>69</sup>

La nature agressive de toutes ces espèces dépend du matériau utilisé et du type de corrosion. De plus, il est important de noter que l'interaction de deux espèces ou plus a une incidence différente de celle induite par chaque espèce prise individuellement.<sup>70</sup>

#### II.1.3.5. Influence de la corrosion microbienne

La corrosion par les microorganismes peut avoir lieu sur une large gamme de température, de pression, de salinité et de pH. La plupart des métaux et alliages sont sensibles à ce type de corrosion. Il existe différents types de bactéries qui sont responsables de la bio-corrosion.<sup>71</sup>

##### II.1.3.5.1. Bactéries anaérobies

Ces bactéries se développent en l'absence d'oxygène. Parmi elles, on trouve les bactéries sulfato-réductrices qui réduisent principalement les sulfates et thiosulfates en sulfures. Ce type de changement diminue le potentiel de piqûres  $E_{pit}$  des aciers inoxydables et favorisent donc la corrosion localisée, avec ou sans ions chlorures.<sup>71</sup> Les bactéries sulfurogènes peuvent être présentes dans divers milieux. Certaines sont capables de résister à des salinités allant jusqu'à  $100 \text{ g.L}^{-1}$  alors que d'autres ne résistent pas à  $7 \text{ g.L}^{-1}$ . Il en est de même pour les gammes

de pH, on trouve majoritairement des bactéries à pH 7 mais certaines ont été trouvées à des pH proches de 3-4.<sup>72</sup>

#### II.1.3.5.2. Bactéries aérobies

Les bactéries aérobies se développent en présence d'oxygène. Certaines d'entre elles sont capables d'oxyder les ions  $Mn^{2+}$  en  $Mn^{3+}$  et les ions  $Fe^{2+}$  en  $Fe^{3+}$  et de déposer simultanément des oxydes de manganèse et de fer. Il peut alors se produire des phénomènes de corrosion par piqûres via le mécanisme de cellule d'aération différentielle qui a lieu sous ces dépôts. En effet, l'appauvrissement de certaines zones en oxygène provoque l'oxydation du métal dans ces zones de façon privilégiée. De plus, les oxydes de fer et de manganèse ont aussi la capacité de transformer  $FeCl_2$  ou  $MgCl_2$  en  $FeCl_3$  et  $MnCl_3$ . Ces deux composés sont de très puissants agents de piqûres. Notons que ce type de corrosion microbienne ne requiert pas de valeurs seuil de concentration en ions chlorures et peut ainsi avoir lieu indifféremment à très faible ou très forte concentrations en  $Cl^-$ .<sup>71</sup>

#### II.1.3.6. Influence des dépôts

Certains composés de l'eau n'attaquent pas directement le métal mais influencent la corrosion par la formation de dépôts.<sup>54</sup> Par exemple les sulfates forment des dépôts de barite ( $BaSO_4$ ) ou célestine ( $SrSO_4$ ), les sulfures des dépôts de galène ( $PbS$ ) ou sphalérite ( $ZnS$ ) et les carbonates des dépôts de sidérite ( $FeCO_3$ ), calcite ( $CaCO_3$ ) ou dolomite ( $CaMg(CO_3)_2$ ). Ces précipitations de dépôts sont dues aux réactions électrochimiques et aux changements de pression et de température des eaux.

Dans les eaux contenant des carbonates, une couche protectrice de sidérite ou calcite peut être formée sur les aciers au carbone si la couche est compacte et liée au substrat. En général, elles n'empêchent pas la corrosion mais permettent de la ralentir. De plus, certains auteurs<sup>62,73,74</sup> ont montré qu'en augmentant la température, la vitesse de corrosion des aciers au carbone était plus faible. En effet, le métal se corrode plus, et de nombreux ions  $Fe^{2+}$  sont dissous et forment rapidement une couche de sidérite avec les carbonates. La solubilité de la sidérite diminue lorsque la température augmente. La précipitation de la sidérite est ainsi plus rapide et les produits de corrosion formés sont plus compacts, denses et adhèrent mieux à la surface du substrat. La couche protectrice formée engendre une diminution de la vitesse de corrosion.<sup>62,73,74</sup>

Les dépôts de FeS, PbS, BaSO<sub>4</sub> et SrSO<sub>4</sub> ne sont généralement pas très protecteurs car ils sont peu adhérents.

Les couches faites de rouille n'empêchent pas la corrosion puisqu'elles sont poreuses, cependant ce sont des dépôts que l'on retrouve rarement dans les installations du fait de la faible présence d'oxygène dans les saumures.<sup>54</sup>

## II.2. Les matériaux utilisés en géothermie

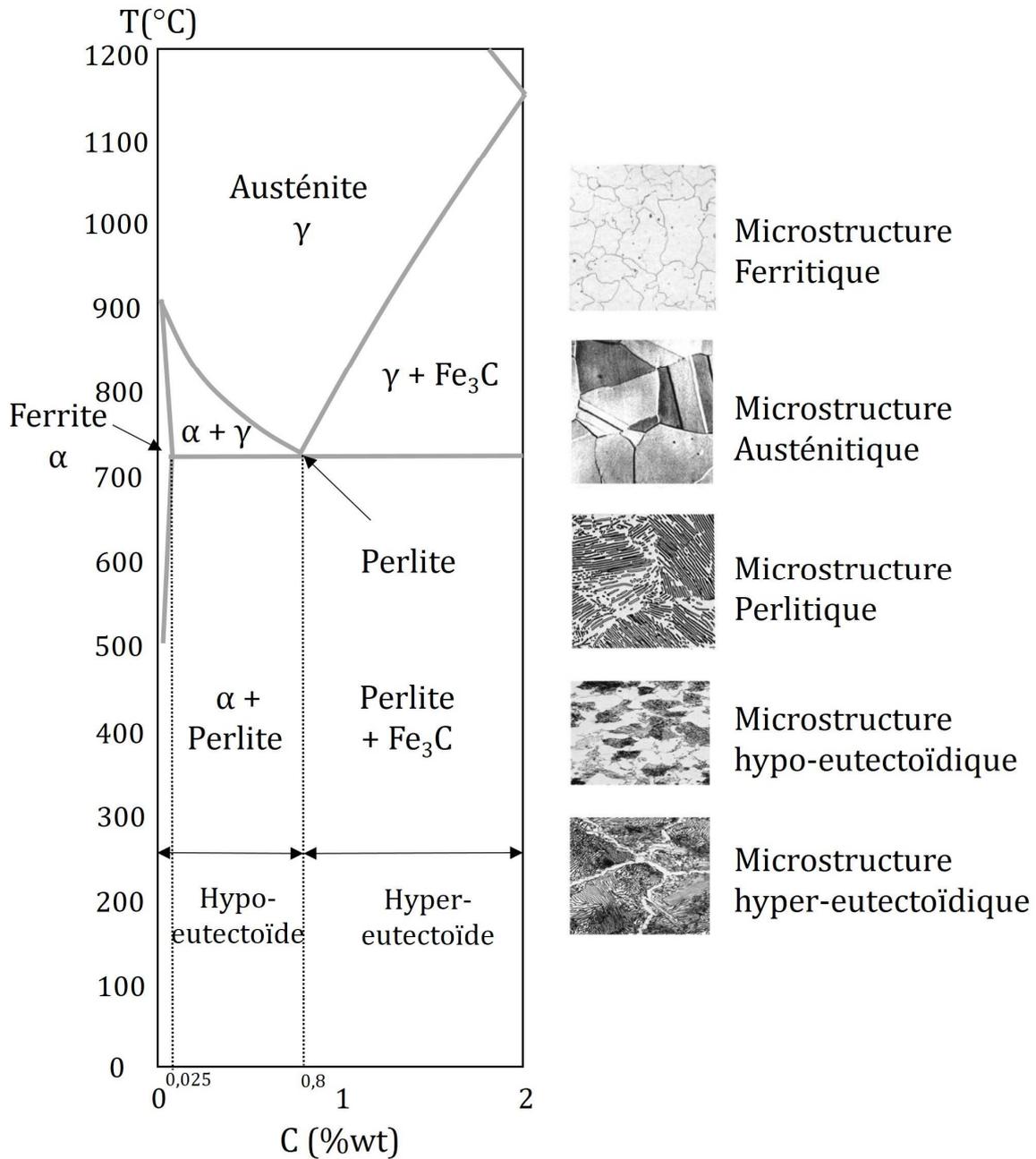
La plupart des matériaux utilisés dans les installations géothermiques sont des métaux. En effet, les tuyaux et conduites d'acheminement sont généralement des aciers au carbone. Ce choix se justifie puisque ces matériaux sont très résistants mécaniquement et que leur prix est très attractif. D'autres composants fonctionnels, comme les échangeurs de chaleur, les pompes ou les valves doivent présenter une grande résistance à la corrosion. Effectivement, la corrosion entraîne une dégradation du matériau et une altération de ses propriétés physiques. Aussi, l'apparition de dépôts de corrosion doit être évitée dans le cas des échangeurs de chaleur pour ne pas diminuer l'échange thermique. Ainsi, l'utilisation de matériaux plus résistants comme les aciers inoxydables, les alliages au nickel ou au titane peut être envisagée. En 2018, Nogara et Zarrouk<sup>75</sup> ont publié un article de revue dans lequel ils ont recensé 172 types de métaux et alliages testés pour la corrosion par les fluides géothermaux. En plus des caractéristiques du fluide géothermal, le prix des matériaux conditionne le choix des industriels.

### II.2.1. La microstructure

La plupart des matériaux sont des mélanges d'atomes ou de molécules de différentes natures. Lorsque ces constituants ne sont que partiellement miscibles, le matériau contient plusieurs phases de composition. La combinaison de ces phases constitue la microstructure du matériau. La microstructure influence les propriétés et caractéristiques du matériau. C'est également un paramètre à prendre en compte pour mieux comprendre le phénomène de corrosion. Cette microstructure dépend des conditions de préparation du matériau et de sa composition. Les diagrammes de phases sont la base de l'analyse de la microstructure.<sup>76,77</sup>

Le diagramme de phase fer-carbone est présenté sur la Figure 1-20. La phase austénite  $\gamma$  est stable jusqu'à 727°C pour une concentration en carbone de 0,8 %. La solubilité du carbone varie avec la structure cristalline. Par exemple, la phase austénite  $\gamma$  peut dissoudre jusqu'à 2 % de carbone à 1148°C alors que la phase ferrite  $\alpha$  n'en dissout que 0,025 % maximum.

Les grains de ferrite et d'austénite, tels qu'ils sont observés en microscopie optique après attaque chimique du métal sont présentés sur la Figure 1-20.<sup>78</sup>



**Figure 1-20.** Diagramme de phase Fer-Carbure et microstructure observée par microscopie<sup>76-78</sup>

L'addition de carbone permet d'abaisser la transition  $\gamma \rightarrow \alpha$  de 912 à 727°C. A cette température, se trouve une transformation eutectoïde. Pour 0,8 % de carbone présent, on obtient un matériau dont les grains sont formés de lamelles minces de fer  $\alpha$  et de carbure de fer  $Fe_3C$  (ou cémentite). Cette phase particulière se nomme perlite.

Lorsqu'on refroidit un acier contenant moins de 0,8 % de carbone, on observe un mélange de grains de ferrite et de perlite. On parle alors de microstructure hypo-eutectoïde.

Quand l'acier contient plus de 0,8 % de carbone, on observe un mélange de carbure de fer et de perlite. La microstructure résultante se nomme hyper-eutectoïde.

Des études<sup>79,80</sup> ont montré l'influence de la microstructure sur la nature des produits de corrosion et par conséquent sur leur résistance à la corrosion. Lopez et al.<sup>79</sup> ont, en effet, étudié les caractéristiques des produits de corrosion formés sur un acier au carbone ayant subi deux traitements thermiques différentes. Le premier matériau est recuit à 890°C au four puis refroidi à l'air. Il possède une microstructure hypo-eutectoïde. Le deuxième matériau a été recuit à 890°C puis trempé à l'eau et chauffé 1 heure à 700°C. Il possède une microstructure martensite (phase métastable obtenue par trempe à l'issue de la chauffe). Les deux échantillons ont été caractérisés par des techniques d'analyse de surface spectroscopique (XPS) et microscopique (MEB) après une exposition à une solution à 5 %wt de NaCl, saturée en CO<sub>2</sub> à pH 6 et à 40°C pendant 6 jours. Les résultats obtenus ont permis de montrer que les produits de corrosion résultants résident en une couche de carbonate de fer FeCO<sub>3</sub> déposée sur une couche de cémentite (Fe<sub>3</sub>C) pour les deux matériaux. En revanche, les proportions des produits de corrosion sont différentes selon la microstructure. La microstructure hypo-eutectoïde favoriserait la croissance du film de carbonate de fer par rapport aux aciers trempés ayant une microstructure martensite.

### II.2.2. Les aciers au carbone

Les aciers au carbone sont utilisés dans la plupart des équipements de tubages. Leur prix compétitif et leurs propriétés mécaniques sont les deux raisons essentielles de l'intérêt porté à ces matériaux par les industriels.

Les aciers au carbone peuvent être divisés en trois catégories en fonction de la quantité de carbone, élément d'alliage majeur, qu'ils contiennent :

- les aciers doux ou à faible teneur en carbone : %C < 0,3 %wt
- les aciers à teneur moyenne en carbone : 0,3 %wt < %C < 0,6 %wt
- les aciers à teneur élevée en carbone : %C > 0,6 %wt

Parmi les aciers au carbone, les nuances J55, N80 ou encore P110 (désignation commerciale des matériaux) sont les plus utilisées pour la tuyauterie des installations. Leur

composition chimique est disponible dans le Tableau 1-5. La résistance mécanique des aciers au carbone augmente avec le pourcentage de carbone contrairement à la résistance à la corrosion qui diminue.<sup>54</sup> En général, la vitesse à laquelle les aciers au carbone se corrodent est contrôlée par la nature plus ou moins protectrice des dépôts de corrosion.<sup>54</sup>

Le rôle des tubes est de stabiliser le trou de forage et d'extraire le fluide du sol. Pour réaliser ceci, il n'est pas nécessaire d'utiliser des matériaux nobles et une vitesse de corrosion modérée est classiquement autorisée : 0,3 mm/an. C'est pour cette raison que le choix des aciers au carbone pour le tubage est raisonnable.<sup>54</sup>

Les tests électrochimiques et d'exposition sur site menés par Mundhenk et al.<sup>81</sup> sur les aciers N80 et P110 dans une eau géothermale (TDS=100 g.L<sup>-1</sup>) à 80°C ont révélé que la vitesse de corrosion est inférieure à 0,2 mm/an pour ces références d'acier au carbone.

**Tableau 1-5.** Composition chimique des aciers au carbone (%wt)

Nom	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	V	Fer
<b>J55</b>	0,34-0,39	0,2-0,25	1,25-1,5	<0,02	<0,015	<0,15	<0,2	-	-	Balance
<b>N80</b>	0,34-0,39	0,2-0,35	1,45-1,7	<0,02	<0,015	<0,15	-	-	0,11-0,16	Balance
<b>P110</b>	0,17-0,37	0,2-0,25	0,4-0,7	<0,02	<0,01	0,8-1,1	<0,2	0,15-0,25	<0,08	Balance

### II.2.3. Les aciers inoxydables

Ce sont des alliages à base de fer contenant au moins 10,5 %wt de chrome. D'autres éléments d'alliages, comme le nickel, le molybdène, le manganèse ou encore le niobium, sont présents dans les aciers inoxydables. Chaque élément d'alliage apporte des caractéristiques propres à l'acier. Ce type de matériau présente une meilleure résistance à la corrosion que les aciers au carbone grâce à la présence de ces éléments d'alliage. Ils sont également très résistants aux hautes températures. Les éléments d'alliage présents dans les aciers inoxydables ont des effets sur la microstructure de l'acier. On peut ainsi distinguer les aciers ferritiques, martensitiques, austénitiques, les duplex ou encore les super duplex.

#### II.2.3.1. Aciers inoxydables ferritiques

Certains éléments d'alliage, tels que le molybdène, le tungstène, le niobium, le titane ou encore le vanadium, permettent de stabiliser la phase ferrite. En présence de chrome, la phase austénite n'existe que pour des teneurs en chrome inférieures à 12 %wt. Au-delà de cette composition et pour toutes les températures, les aciers obtenus sont ferritiques.

Pour cette catégorie d'acier, l'ajout de chrome permet de former une couche de passivation protectrice. Pour que ce film superficiel d'oxyde, inerte et adhérent, soit suffisamment résistant aux agents oxydants et protège ainsi contre la corrosion, il faut que la teneur en chrome soit supérieure à 11%wt. En outre, l'ajout de molybdène en petite quantité permet d'améliorer la résistance à la corrosion localisée même si celle-ci reste plutôt faible. Par exemple, l'acier AISI 430F dont la composition est donnée dans le Tableau 1-6 présente un PREN de 17.<sup>80</sup> Cet indicateur faible est dû à la présence d'éléments alliés en petite quantité, ce qui affecte la passivation. Cette faible résistance à la piqûre a été mise en évidence dans les eaux très salées de Salton Sea par Carter et McCawley<sup>82</sup> ou encore dans celle de Soutz-sous-Forêts par Mundhenk et al.<sup>80</sup>

**Tableau 1-6.** Composition chimique d'un acier inoxydable ferritique (%wt)

Nom	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Fe
<b>430F</b>	0,17	0,477	1,49	0,049	0,227	<b>16,46</b>	0,232	0,234	0,119	Balance

#### II.2.3.2. Aciers inoxydables martensitiques

Les aciers inoxydables martensitiques présentent une microstructure de type martensite obtenue lorsque le métal est chauffé au-delà de 870°C puis trempé. Ils présentent une résistance et une dureté très élevées.

Ils contiennent généralement 11 à 13 % de chrome. Leur résistance à la corrosion n'est pas très élevée mais reste supérieure à celle des aciers au carbone. En revanche, d'après l'étude de Carter et Cramer<sup>83</sup>, la résistance à la corrosion de l'acier inoxydable martensitique 410 dont la composition chimique est donnée dans le Tableau 1-7 reste plus faible que celle de l'acier inoxydable ferritique 430. Cela s'explique notamment par la quantité plus faible de chrome contenue dans l'acier martensitique.

**Tableau 1-7.** Composition chimique d'un acier inoxydable martensitique (%wt)

Nom	C	Si	Mn	Cr	Fe
<b>410</b>	0,14	0,8	0,9	<b>12,5</b>	Balance

#### II.2.3.3. Aciers inoxydables austénitiques

La phase austénite est obtenue pour des traitements du fer entre 910 et 1400°C et pour des teneurs en chrome inférieures à 12 %wt. Cette microstructure peut également être obtenue pour des teneurs en chrome supérieures si au moins 6 %wt de nickel sont présents. Les éléments

dit « gammagènes » comme le cuivre, le carbone, le manganèse ou l'azote permettent d'augmenter sa stabilité. Lorsque la quantité de nickel est supérieure à 8 %, les matériaux présentent de très bonnes propriétés mécaniques et une meilleure résistance à la corrosion puisque les proportions d'éléments alliés sont plus importantes.

Les aciers austénitiques sont cependant moins résistants à la corrosion sous contrainte induite par les ions chlorures. Il a été montré que le minimum de résistance à la corrosion sous contrainte induite par les chlorures est obtenu à partir d'une quantité en nickel de 10 % dans l'alliage.<sup>54</sup> Remarquons également qu'il existe une nuance appelée « super-austénitique » contenant plus de 20 % de nickel.

Les nuances 304L et 316 sont parmi les aciers austénitiques les plus testés pour la corrosion en milieu géothermal. Leur composition est présentée dans le Tableau 1-8. L'étude menée par Sanada et al.<sup>84</sup> montre que l'acier 316 est plus résistant du fait de la présence d'éléments d'alliage en plus grand nombre dans sa composition. Aussi, cette étude montre que ces deux nuances présentent une vitesse de corrosion acceptable à des pH supérieurs à 3,5. En deçà de cette valeur, la vitesse de corrosion passe au-dessus de 0,3 mm/an.

**Tableau 1-8.** Composition chimique d'un acier inoxydable austénitique (%wt)

Nom	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	N	Fe
<b>304L</b>	0,03	0,75	2	0,045	0,03	<b>18-20</b>	-	<b>8-12</b>	0,1	-	Balance
<b>316</b>	0,08	0,75	2	0,045	0,03	<b>16-18</b>	2-3	<b>10-14</b>	-	0,1	Balance

#### II.2.3.4. Aciers duplex

Ce type d'acier résulte d'un mélange de cristaux ferritiques et austénitiques, idéalement dans des proportions 50 : 50. Ce sont les aciers qui présentent la meilleure limite d'élasticité des aciers inoxydables. Les aciers duplex combinent les avantages des deux microstructures à savoir une grande résistance à la corrosion sous contrainte induite par les chlorures (ferrite) et une bonne ductilité et grande soudabilité (austénite).<sup>54</sup>

L'étude menée par Baessler et al.<sup>85</sup> sur le duplex 2205 (Tableau 1-9) a révélé que ces aciers présentent une très bonne résistance à la corrosion uniforme. Toutefois, à haute température, la résistance à la corrosion par piqûre chute en dessous des valeurs des aciers austénitiques car la microstructure est instable du fait de la différence des phases ferrite et austénite. Cette perte de résistance apparaît autour de 100-150°C.<sup>54</sup> Une exposition de longue durée d'un acier austéno-ferritique à des températures supérieures à 300°C, provoque une

grande fragilisation de ce type de matériau et diminue considérablement la résistance à la corrosion. Ce type de matériau n'est donc pas utilisé pour des températures supérieures à 300°C.<sup>86</sup>

**Tableau 1-9.** Composition chimique d'un acier duplex (%wt)

Nom	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	N	Fe
<b>2205</b>	0,03	0,37	1,51	0,022	0,003	<b>22,64</b>	3,12	<b>5,92</b>	0,18	0,15	Balance

Certaines nuances sont également appelées super duplex. Elles contiennent alors une grande quantité d'éléments d'alliage (Cr>25 %, Ni>7 %, Mo>3,5 % et N>0,2 %). Ces matériaux ont été développés pour être utilisés dans des installations soumises à des environnements corrosifs. De ce fait, les super duplex présentent une meilleure résistance à la corrosion que les duplex. Ils sont notamment caractérisés par un PREN élevé, supérieur à 40. La plus grande quantité d'éléments d'alliage de ces matériaux par rapport aux duplex leur permet également de présenter une meilleure résistance mécanique.<sup>87</sup>

#### II.2.4. Les alliages à base de nickel

Le nickel est un élément d'alliage ayant des propriétés anti-oxydantes, il participe ainsi à la résistance à la corrosion. Parmi les alliages à base de nickel, on utilise plutôt ceux alliés avec du chrome et du molybdène pour les applications dans le domaine de la géothermie puisque ces éléments jouent un rôle important pour la résistance à la corrosion localisée. De plus, l'avantage de ces alliages est leur grande stabilité à haute température. En effet, le nickel possède un petit paramètre de maille et un faible coefficient de diffusion, sa microstructure est donc thermiquement très stable.<sup>54</sup>

Parmi ceux les plus utilisés pour des applications en géothermie, on recense l'hastelloy C-276 ou encore l'inconel 625. La composition chimique de l'inconel 625 est disponible dans le Tableau 1-10. Ces deux alliages sont très résistants à la corrosion uniforme. En revanche, l'étude de Carter et Cramer<sup>83</sup> a montré qu'ils restent très sensibles à la corrosion par piqûre. Ainsi, la corrosion sous contrainte induite par les chlorures et la corrosion en présence de H<sub>2</sub>S même à faible concentration (30 ppb) peut entraîner des dommages. Les alliages à base de nickel montrent également une faible résistance à la corrosion en présence d'espèce ammoniacale.<sup>54</sup>

**Tableau 1-10.** Composition chimique d'un alliage à base de nickel (%wt)

Nom	C	Mn	Cr	Mo	Ni	Cu	Ti	Nb	W	N	Fe
<b>Inconel 625</b>	0,05	0,07	<b>20,8</b>	9,3	<b>Balance</b>	0,01	0,351	3,76	0,1	0,15	4,1

#### II.2.5. Les matériaux au titane

Le titane forme une couche d'oxyde très fortement liée à la surface, ce qui résulte en une résistance élevée contre les piqûres et la corrosion sous contrainte dans les solutions acides et contenant des chlorures. Ainsi, le titane est un matériau très intéressant pour des applications géothermiques.<sup>54</sup>

Dans le commerce, il existe 4 types de titane pur (grade 1 à 4) qui possèdent tous une très bonne résistance à la corrosion. Le titane grade 2 est le matériau le plus couramment utilisé pour des applications en profondeur dans des environnements chimiquement corrosifs. D'autres matériaux sont des alliages à base de titane contenant différents éléments d'alliages comme le palladium, le nickel ou le molybdène. Ces éléments permettent d'améliorer le comportement contre la corrosion uniforme et par crevasses sans modification des propriétés mécaniques.<sup>54</sup>

Dans leur étude de corrosion des matériaux, Mundhenk et al. ont montré que le titane grade 2, dont la composition chimique est donnée dans le Tableau 1-11, avait révélé une très bonne résistance à la fois à la corrosion uniforme et à la corrosion localisée dans des environnements agressifs.

**Tableau 1-11.** Composition chimique d'un matériau au titane (%wt)

Nom	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	Cu	Ti	V	Fe
<b>Titane grade 2</b>	0,01	0,003	0,003	0,014	0,007	0,014	0,005	<b>Balance</b>	0,003	0,02

#### II.2.6. Propriétés mécaniques des matériaux

Outre la résistance à la corrosion, les matériaux utilisés en géothermie doivent présenter de bonnes propriétés mécaniques. En effet, il est nécessaire d'utiliser des matériaux très résistants mécaniquement pour éviter les dommages dans les installations. Le Tableau 1-12 répertorie les valeurs de ces différentes propriétés mécaniques et physiques pour les grandes familles de matériaux.

Les aciers au carbone, non alliés, présentent pour certains la plus grande valeur de limite d'élasticité, ce qui montre par conséquent leur grande résistance mécanique. Cette famille de matériaux présente des avantages compte tenu de la bonne résistance mécanique, néanmoins

leur résistance à la corrosion est souvent trop faible pour un emploi dans des installations géothermiques. Concernant les aciers inoxydables, on observe que les aciers duplex présentent les meilleures propriétés mécaniques grâce à la synergie des deux microstructures ferritiques et austénitiques. Les alliages à base de nickel, en plus de disposer d'une très bonne résistance à la corrosion, possèdent également d'excellentes propriétés mécaniques. Le titane grade 2, lui aussi très résistant à la corrosion, ne possède pas d'aussi bonnes propriétés mécaniques que les alliages à base de nickel. Néanmoins, il est possible d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques en utilisant des alliages de titane. Compte tenu de leur très grande résistance à la corrosion et de leurs bonnes propriétés mécaniques, ces deux familles de matériaux garantissent une utilisation optimale dans des installations soumises à des environnements agressifs.

**Tableau 1-12.** Propriétés mécaniques des matériaux utilisés en géothermie

Grande famille des matériaux		Nom	Limité d'élasticité $R_{p0,2}$ (MPa)	Résistance à la traction $R_m$ (MPa)	Allongement à la rupture (%)
Aciers au carbone		J55	369-552	517	0,5
		N80	552-758	689	0,5
		P110	758-965	862	0,6
Aciers inoxydables	<i>Ferritique</i>	430F	379	552	25
	<i>Martensitique</i>	410	270	300	29,5
	<i>Austénitique</i>	316	205	515	40
	<i>Duplex</i>	2205	448	621	25
Alliage au nickel		Inconel 625	600	1000	40
Matériau au titane		Ti grade 2	340	450	30

*La limite d'élasticité  $R_{p0,2}$  représente la contrainte à partir de laquelle un matériau cesse de se déformer de manière élastique et réversible, cela pouvant aller jusqu'à sa rupture.*

*La résistance à la traction  $R_m$  définit la limite à la rupture d'un matériau.*

*L'allongement à la rupture représente quant à elle, la capacité d'un matériau à s'allonger avant la rupture.*

Parmi les grandes familles de matériaux présentées ci-dessus, on observe que certaines sont plus résistantes que d'autres à la corrosion uniforme d'une part mais également à la corrosion localisée d'autre part. La valeur du PREN est un bon indicateur pour classer les matériaux selon leur tenue à la corrosion par piqûres. De plus, nous avons comparé leur résistance mécanique et leurs propriétés physiques afin de sélectionner les matériaux les plus résistants mécaniquement pour une utilisation dans des installations géothermiques. Compte tenu des caractéristiques, les matériaux les plus envisageables pour leur très bonne tenue à la

corrosion et leurs bonnes propriétés mécaniques sont les matériaux au titane ou les alliages à base de nickel. Néanmoins, le coût des matériaux est une notion importante à prendre en compte lors de la sélection des matériaux pour les installations géothermiques, et les matériaux les plus résistants se trouvent aussi être les plus coûteux. Mundhenk et al.<sup>80</sup> ont montré les tendances de prix des différents matériaux utilisés en géothermie. Dans cette étude, un facteur de 1 est attribué aux aciers au carbone. Les aciers ferritiques sont 1,7 fois plus chers alors que les aciers austénitiques ont un prix 8 fois plus élevé. Les matériaux au titane sont généralement deux fois plus chers que les aciers austénitiques, mais reste toutefois plus abordables que les alliages au nickel.

## II.3. Tests de corrosion géothermale

### II.3.1. Dispositifs expérimentaux

Sélectionner les matériaux adéquats pour les installations géothermiques est un problème très complexe du fait des nombreux paramètres à prendre en compte. De plus, comme évoqué précédemment, il est presque impossible de généraliser les observations obtenues pour un puits aux autres puits compte tenu de la spécificité des conditions expérimentales de chaque système. Le choix des matériaux les plus adaptés passe donc par la nécessité de mettre en place des tests de corrosion. Dans leur article de revue, Nogara et Zarrouk ont recensé une trentaine de publications sur les tests de corrosion géothermale, réalisés en différents points du monde.<sup>75</sup>

Les tests de corrosion géothermale sont répartis en deux catégories. Tout d'abord, il est possible de réaliser des tests de simulation de corrosion en laboratoire. Ceux-là sont généralement réalisés par des laboratoires académiques lorsque le site d'exploitation n'est pas accessible ou avant de lancer un nouveau projet. D'autre part, il est également possible de réaliser des tests directement sur le site d'exploitation des centrales. L'objectif pour les industriels est d'obtenir des informations à partir des conditions réelles. Cela permet également de valider les tests précédemment menés en laboratoire.

#### II.3.1.1. Tests de corrosion en laboratoire

Les tests réalisés en laboratoire sont généralement menés dans des autoclaves supportant des conditions de haute pression et haute température afin de reproduire les conditions du sous-sol. De nombreuses études<sup>81,88,89</sup> ont utilisé ces installations pour simuler le phénomène de corrosion en laboratoire. Les installations varient en fonction de chaque étude. La norme ASTM (American Society for Testing and Materials) G111-97 « Standard Guide for Corrosion Tests

in High Temperature or High Pressure Environment, or Both »<sup>90</sup> fournit une aide pour le design des équipements de tests de corrosion HT/HP. Les autoclaves sont conçus avec des matériaux résistants à la corrosion comme l'Hastelloy C-276, l'Inconel 600 ou encore le titane. Ils sont fabriqués de manière à pouvoir étudier de larges gammes de température et pression. On peut également distinguer les autoclaves où le fluide est statique, de ceux où le fluide est continuellement pompé. Certains systèmes complexes incluent des électrodes pour réaliser des mesures électrochimiques de corrosion directement dans les autoclaves.

Le dispositif présenté sur la Figure 1-21 est celui utilisé par Mundhenk et al.<sup>80</sup> Les tests de corrosion ont été réalisés dans un autoclave de 1,5 dm<sup>3</sup> doublé au PTFE. Les coupons sont tenus par des supports en PTFE. Pendant l'expérience, une agitation continue (50 rpm) est réalisée, cependant, malgré cette agitation le système est considéré sous conditions quasi stagnantes. Avant chaque expérience, le système est purgé afin d'éviter la présence d'oxygène dans le milieu.



**Figure 1-21.** Test de corrosion en laboratoire dans un autoclave<sup>80</sup>

Les saumures testées sont généralement des solutions synthétiques préparées en laboratoire. Le but est de reproduire au mieux les eaux issues des sites. Cependant, pour des raisons pratiques, seuls les éléments majeurs sont pris en compte. De plus, une préparation des coupons métalliques avant leur exposition est nécessaire. La préparation de ces coupons suit la norme ASTM G1-03 « Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens ». <sup>91</sup> Ils sont généralement décapés avec du papier abrasif de carbure de silicium de taille de grain variant du plus gros au plus petit. Ensuite, les coupons sont nettoyés à l'eau puis dégraissés à l'acétone.

### II.3.1.2. Tests de corrosion sur site

La plupart des tests réalisés en laboratoire utilisent des saumures synthétiques ne contenant que les éléments majoritaires de la composition des eaux naturelles. Les tests menés sur site permettent de tenir compte de la complexité de la composition du fluide avec la présence d'éléments mineurs. En effet, les changements thermodynamiques provoqués par les diminutions de température et de pression pendant la remontée du fluide ou le passage du fluide dans l'échangeur de chaleur engendrent des phénomènes de précipitation, difficile à reproduire lors des tests en laboratoire. Le but de ces tests est aussi de vérifier les observations faites en laboratoire. Les bonnes pratiques pour réaliser ces tests sont détaillées dans la norme ASTM G4-01 « Standard Guide for Conducting Corrosion Tests in Field Applications ». <sup>92</sup>

Un des exemples français de dispositif permettant de réaliser des tests de corrosion sur site, comme l'illustre la Figure 1-22, se trouve à Soultz-sous-Forêts. <sup>93</sup> Le pilote est composé de trois tuyaux verticaux, chacun contenant une chambre dans laquelle sont placés les échantillons. Sur la structure extérieure se trouvent des appareils de mesures du pH, de la conductivité, de température. La température est comprise entre 70 et 80°C, c'est-à-dire la même que dans le puits de réinjection et la pression est comprise entre 1,5 et 2 MPa. Les chambres de corrosion sont constituées de PEEK (poly éther cétone) à l'intérieur et de laiton à l'extérieur, leur volume est de 100 cm<sup>3</sup> chacune. Les tests de corrosion durent 1 à 5 mois dans ces conditions.



**Figure 1-22.** Pilote de Soultz-sous-Forêts<sup>93</sup>

### II.3.2. Procédure de mesure et d'identification de la corrosion géothermale

De nombreuses techniques existent pour mesurer et identifier la corrosion géothermale. Elles sont détaillées dans les normes ASTM. On trouve notamment les techniques de mesures de pertes de masse, électrochimiques ou encore les techniques d'analyse de surface.

### II.3.2.1. Mesures par perte de masse

Cette technique de mesure de la corrosion par perte de masse d'un coupon au cours du temps d'exposition est la plus utilisée.

Les coupons sont tout d'abord préparés selon la norme ASTM G1-03.<sup>91</sup> Ils sont polis avec du papier abrasif SiC puis nettoyés à l'eau et dégraissés à l'acétone. Une fois séchés, les coupons sont pesés à l'aide d'une balance de précision à 0,1 mg. Leurs dimensions sont également précisément mesurées. Les échantillons sont ensuite placés dans l'autoclave ou la chambre de corrosion sur site pour un temps d'exposition déterminé. Après leur extraction, ils sont nettoyés de manière chimique afin de retirer les produits de corrosion. Ils sont à nouveau pesés et on peut enfin calculer la vitesse de corrosion à l'aide de l'équation 1-7.<sup>80,81,94,95</sup>

$$v = \frac{87600 \Delta m}{t \rho S} \quad \mathbf{1-7}$$

Avec  $v$  la vitesse de corrosion en mm/an,  $\Delta m$  la perte de masse en g,  $t$  le temps d'exposition en heures,  $\rho$  la masse volumique du métal en g.cm<sup>-3</sup>,  $S$  la surface en cm<sup>2</sup> et 87600 est le facteur de conversion d'heures en année et de centimètres en millimètres.

La précision de la vitesse de corrosion obtenue dépend de la précision de la balance utilisée mais aussi de la précision de la mesure de la surface des coupons. La méthode consistant à calculer une vitesse de corrosion par perte de masse n'est valable qu'en cas de corrosion uniforme. Si des piqûres sont présentes à la surface du coupon, cette méthode ne peut pas être appliquée.<sup>91</sup> De plus, l'étape de nettoyage chimique en fin d'exposition consiste à retirer les produits de corrosion. Bien que nécessaire pour pouvoir calculer une vitesse de corrosion à partir de la perte de masse, cette étape ne peut être effectuée si l'on s'intéresse à la nature des produits de corrosion présents à la surface des échantillons exposés.

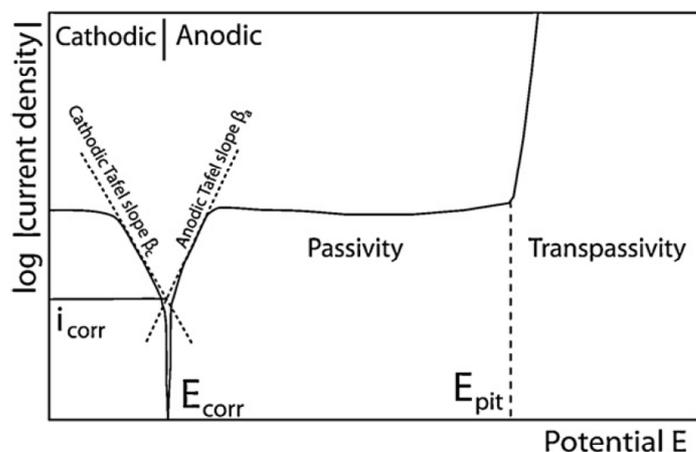
Carvalho et al. ont mené une étude sur l'évolution de la perte de masse de différents matériaux ferreux alliés avec 1, 3 et 5 % de chrome mis en contact avec une solution contenant NaCl à pH 4,2 saturée avec du CO<sub>2</sub>.<sup>96</sup> Les résultats ont mis en avant une augmentation de la perte de masse en fonction du temps d'immersion. De plus, les auteurs ont aussi mis en évidence une diminution de la perte de masse avec l'augmentation de la quantité de chrome. En effet, une couche d'oxyde de chrome au caractère protecteur se forme permettant ainsi de diminuer la vitesse de corrosion.

### II.3.2.2. Mesures électrochimiques

De nombreuses techniques électrochimiques existent, seule la polarisation linéaire est expliquée ici. Deux normes ASTM G5-14 « Standard Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements »<sup>97</sup> et ASTM G59-97 « Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements »<sup>98</sup> donnent les détails de cette méthode.

Les techniques électrochimiques permettent d'obtenir une valeur sensible et instantanée de la vitesse de corrosion. Pour réaliser ces mesures électrochimiques on utilise très souvent un système à trois électrodes. L'électrode de travail est le coupon en métal. La contre électrode est généralement en platine<sup>99</sup> mais elle peut également être en Ti/TiO<sub>2</sub>.<sup>89</sup> Enfin, l'électrode de référence Ag/AgCl est couramment utilisée. Le système est mis sous légère agitation (50 rpm), il est donc sous conditions quasi stagnantes. Les mesures électrochimiques sont particulièrement sensibles. Il est donc très important de suivre des procédures particulières, détaillées dans les normes ASTM, pour la préparation des échantillons. Une différence dans les préparations des échantillons peut grandement influencer les résultats.<sup>81</sup>

En polarisation électrochimique, le processus de corrosion est induit par un courant externe qui provoque des réactions anodiques et cathodiques sur la surface métallique. La vitesse de corrosion peut alors être exprimée en termes de densité de courant. La densité de courant mesurée est la somme des densités de courant partielle anodique et cathodique. La densité de courant de corrosion  $i_{corr}$  peut être déterminée par l'intersection des pentes de Tafel correspondant aux réactions anodique et cathodique (Figure 1-23).<sup>81</sup> Sur cette figure, les pentes de Tafel sont représentées en pointillés.



**Figure 1-23.** Evolution de la densité de courant en fonction du potentiel<sup>81</sup>

A partir de la densité de courant de corrosion, il est possible d'évaluer la vitesse de corrosion grâce à l'équation 1-21.

$$v = 0,00327 \frac{i_{\text{corr}} \cdot EW}{\rho} \quad \mathbf{1-21}$$

Avec  $v$  la vitesse de corrosion en mm/an,  $i_{\text{corr}}$  la densité de courant de corrosion en  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,  $EW$  le poids équivalent de l'espèce corrodée en g/équivalent,  $\rho$  la masse volumique du métal en  $\text{g}/\text{cm}^3$  et 0,00327 est le facteur de conversion d'heures en année et de centimètres en millimètres.

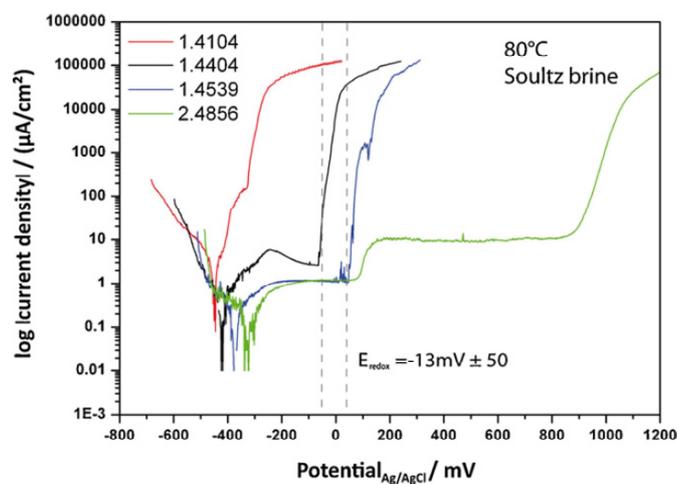
Il est important de noter que les mesures électrochimiques ne permettent pas seulement d'estimer la vitesse de corrosion, elles renseignent également sur les différents domaines de passivité, d'immunité des matériaux. Par exemple, la forte augmentation de la densité de courant à  $E_{\text{pit}}$  marque la fin de la gamme de passivation et le début des piqûres de corrosion. La zone  $E_{\text{pit}}-E_{\text{corr}}$  quant à elle représente la gamme de passivation de l'acier, c'est un indicateur de susceptibilité à la piqûre. L'intersection des courbes de polarisation avec le potentiel d'oxydo-réduction  $E_{\text{redox}}$  de la solution donne une information sur l'état thermodynamique (passivation, immunité...) de l'acier en solution.

Afin de mieux comprendre les informations fournies par les mesures électrochimiques, prenons l'exemple de tests réalisés par Mundhenk et al.<sup>81</sup> sur trois aciers inoxydables et un alliage à base de nickel mis en contact avec l'eau géothermale de Soultz-sous-Forêts à 80°C dont le potentiel  $E_{\text{redox}}$  a été mesuré à  $-13 \text{ mV} \pm 50$ . Les résultats sont présentés sur la Figure 1-24 et répertoriés dans le Tableau 1-13.<sup>81</sup>

Pour l'AISI 430 F (aussi nommé 1.4104), on observe une très forte augmentation de la densité de courant à partir de  $E_{\text{corr}}$  (-450mV) et une très faible gamme de passivation d'environ 134 mV. De plus, l'intersection de la courbe de polarisation avec le potentiel d'oxydo-réduction a lieu à une densité de courant très élevée ( $10^5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ). Cet acier n'est donc pas stable dans cette eau à 80°C. Concernant l'acier austénitique 316L (1.4404), on observe une plus large gamme de passivation. Néanmoins, l'intersection entre la courbe de polarisation et le potentiel  $E_{\text{redox}}$  est trop proche du potentiel de piqûres. Un léger changement de conditions du fluide pourrait ainsi initier des piqûres. Les résultats obtenus pour l'acier 904 L (1.4539) mettent en évidence une large gamme de passivation. C'est l'acier inoxydable qui présente les meilleures performances pour ces tests électrochimiques. Pour finir, l'alliage à base de nickel (2.4856) ne présente pas de réponse à la piqûre mais une très large gamme de passivation, ce qui lui confère

la meilleure résistance à la corrosion mesurée par la technique électrochimique pour tous les matériaux testés dans ces conditions.

Les mesures électrochimiques sont généralement réalisées sur des plages de pressions faibles<sup>88,99</sup> (jusqu'à 8 MPa) puisque la difficulté principale est de disposer d'électrode de références résistant à haute pression. Des systèmes plus complexes peuvent être mis en place.<sup>90</sup> Ils consistent à utiliser une électrode de référence externe dans un compartiment séparé de la cellule test ou bien à utiliser une électrode inerte ou en métal (platine, graphite...) comme pseudo-référence. Cependant, de telles méthodes peuvent engendrer une dérive du potentiel de référence dans le temps et donc conduire à une dérive de la mesure.



**Figure 1-24.** Courbes de polarisation des aciers inoxydables et d'un alliage à base de nickel à 80°C placés dans l'eau salée de Sultz-sous-Forêts<sup>81</sup>

**Tableau 1-13.** Données électrochimiques des métaux exposés au fluide géothermal de Sultz-sous-Forêts<sup>81</sup>

Matériaux	$E_{corr}$ (mV)	$E_{pit}$ (mV)	$E_{pit}-E_{corr}$	$i_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	Vitesse de corrosion (mm/an)
			(passivation) (mV)		
<b>AISI 430 F</b>	-450	-316	134	3,1	0,037
<b>316L</b>	-415	-50	365	1,1	0,012
<b>904L</b>	-368	58	426	0,5	0,0055
<b>Inconel 625</b>	-257	Pas de piqûres	/	0,2	0,0022

### II.3.2.3. Examen métallographique

La métallographie est la caractérisation de la structure des métaux. Elle consiste à examiner les grains, les phases et de nombreux autres détails. Pour réaliser une étude métallographique, les matériaux doivent subir une préparation. Ils sont généralement fixés sur une plaque époxy. Ensuite, ils sont polis avec un abrasif puis le métal subit parfois une attaque chimique. Des techniques microscopiques ainsi que la Diffraction de Rayons X permettent enfin de caractériser et d'identifier les phases cristallines. Cette méthode est couramment utilisée pour connaître la microstructure des matériaux. Culivichi et al.<sup>100</sup> ont utilisé cette méthode pour caractériser la corrosion subie par différentes parties d'une installation géothermique en Italie. L'étude menée par Ochoa et al.<sup>101</sup> a permis de mettre en évidence l'influence de différentes microstructure sur un acier carbone exposé pendant 6 heures à une eau salée saturée en CO<sub>2</sub>. Les résultats de l'étude ont montré que le mécanisme de dépôt du produit de corrosion FeCO<sub>3</sub> était relié à la microstructure, déterminant ainsi les propriétés protectrices de cette couche de produit de corrosion.

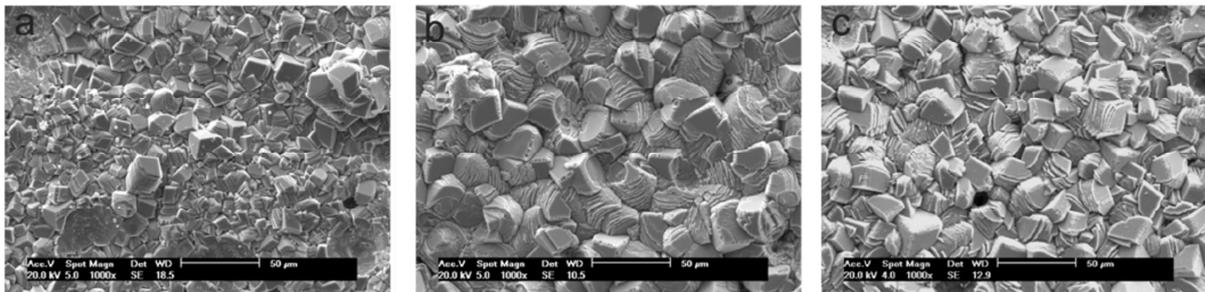
### II.3.2.4. Caractérisation de la surface des matériaux corrodés

La corrosion est un phénomène dont l'origine prend naissance à la surface d'un matériau.

Des produits de corrosion peuvent être formés au cours du processus de corrosion. La structure cristalline des composés permet d'obtenir des informations précieuses sur leur nature. Par exemple, la calcite CaCO<sub>3</sub> cristallise dans un système cristallin trigonal à réseau rhomboédrique tandis que la sidérite FeCO<sub>3</sub> cristallise dans un système cristallin trigonal à réseau hexagonal.<sup>102</sup> Comme ces deux composés cristallisent dans le même système, il est possible qu'en présence de calcium, le fer soit substitué dans les cristaux de FeCO<sub>3</sub> pour former un mélange de carbonate de fer et de calcium.<sup>103</sup>

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) peut être utilisée pour analyser la surface des matériaux. Dans leur travaux, Tavares et al.<sup>95</sup> ont utilisé cette technique afin d'observer la surface des échantillons et de mesurer l'épaisseur des produits de corrosion sur des aciers à faible teneur en carbone soumis à des solutions aqueuses saturées en CO<sub>2</sub> et NaCl à 80°C et 1,5 MPa. L'étude révèle que les aciers sont entièrement recouverts de cristaux dont la morphologie est caractéristique du type de dépôt. L'aspect hexagonal des cristaux permet de montrer qu'il s'agit de dépôt de carbonates de fer dans cette étude. De plus, les images MEB mettent en évidence l'augmentation de la taille des cristaux et donc de l'épaisseur des dépôts

en fonction du temps d'immersion, comme le montre la Figure 1-25. Il convient de noter que cette étude a été réalisée dans une solution contenant seulement du chlorure de sodium.



**Figure 1-25.** Images MEB de la morphologie des produits de corrosion formés à la surface d'un acier au carbone après différents temps d'exposition à une solution de NaCl à 80°C saturée en CO<sub>2</sub> (a) 72h ; (b) 336h et (c) 672h<sup>95</sup>

En 2013, Navabzadeh Esmaeely et al.<sup>104</sup> ont étudié l'impact de la présence du cation Ca<sup>2+</sup> sur la corrosion en milieu CO<sub>2</sub> à 90°C et pCO<sub>2</sub> = 0,53 bar sur un acier doux. Ils ont montré qu'à faible concentration, jusqu'à 100 ppm de Ca<sup>2+</sup>, une couche protectrice de carbonate de fer était formée à la surface de l'acier. Cependant, à des concentrations plus élevées (1000 et 10000 ppm), cette couche devient moins protectrice et la vitesse de corrosion augmente. Ils ont également montré que la morphologie des cristaux était différente pour des concentrations élevées en Ca<sup>2+</sup>. Cette étude n'a, en revanche été menée qu'à basse pression.

Zhao et al.<sup>105</sup> ont mené des expériences sur l'influence des ions Mg<sup>2+</sup> et Ca<sup>2+</sup> sur la corrosion en milieu CO<sub>2</sub> d'un tube en acier. Les investigations ont été menées à 90°C, 2,5 MPa et pour des concentrations en solution en Mg<sup>2+</sup> et Ca<sup>2+</sup> respectivement de 1000 et 6000 ppm. Les résultats ont montré que la disponibilité des ions Mg<sup>2+</sup> et Ca<sup>2+</sup> en solution favorisait la formation rapide d'une couche protectrice à court terme (72h d'exposition). Tandis que lorsque ces ions sont absents, une couche protectrice de FeCO<sub>3</sub> se forme à un temps d'exposition plus long. En effet, il faut que la concentration en Fe<sup>2+</sup> en solution soit suffisante pour qu'il y ait précipitation. Pour des temps d'exposition plus longs et en présence des ions Mg<sup>2+</sup> et Ca<sup>2+</sup>, les auteurs ont mis en évidence, comme pour l'étude menée par Navabzadeh Esmaeely et al.<sup>104</sup>, une morphologie des produits de corrosion différente. Ils ont montré la présence d'un produit de corrosion amorphe Fe(Ca,Mg)(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, plus épais que la sidérite.

La Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS) est une technique permettant d'identifier les produits de corrosion formés et de déterminer le degré d'oxydation des éléments en surface.

Heuer et Stubbins<sup>106</sup> ont mené un travail sur la corrosion d'aciers doux par le CO<sub>2</sub>. La formation de FeCO<sub>3</sub> en surface combiné aux oxydes de fer est montrée dès 40°C. On observe

le développement de ce produit de corrosion lorsque la température et la pression de CO<sub>2</sub> augmente. Dans une autre étude, Lopez et al.<sup>79</sup> ont mis en évidence l'influence de la microstructure sur la formation des produits de corrosion.

L'énergie de liaison permet de caractériser un élément ainsi que l'environnement chimique dans lequel il se trouve. La spectroscopie XPS a été surtout utilisée pour caractériser les films passifs des matériaux mais aussi les dépôts de corrosion à la surface des échantillons. Les dépôts de carbonate ont d'ailleurs fait l'objet de plusieurs études.

Les résultats obtenus par Heuer et Stubbins<sup>106</sup>, Wu et al.<sup>107</sup> et Cui et al.<sup>108</sup> présentés dans le Tableau 1-14.

Les valeurs répertoriées montrent une bonne cohérence pour les éléments carbone et oxygène. La composante carbonate pour le pic C 1s du carbone se situe généralement autour de 289,5 eV et vers 532 eV pour l'oxygène.

En revanche, pour l'élément fer, des différences apparaissent. L'énergie de liaison du pic principal du fer pour le composé FeCO<sub>3</sub> varie entre 709,7 eV et 710,6 eV selon les études. L'élément fer est en effet complexe à étudier en XPS. Cette complexité est notamment due au chevauchement des états chimiques, à la présence de pics satellites... Biesinger et al.<sup>109</sup> ont publié une étude en 2011 qui présente une analyse XPS exhaustive des états chimiques des métaux de transitions Cr, Mn Fe, Co et Ni. Dans ce travail, le carbonate de fer est étudié. Les auteurs ont choisi d'attribuer 5 composantes au pic Fe 2p<sub>3/2</sub>. Ainsi, dans le cas de la corrosion, lorsque plusieurs produits de corrosion sont présents, des oxydes de fer, hydroxyde de fer ou encore carbonates de fer, l'interprétation peut devenir rapidement compliquée. Néanmoins, en présence de carbonate de fer, il y a l'apparition marqué d'un pic satellite distant de 4,7 eV du pic principal (à environ 715 eV).

L'énergie de liaison du carbonate de calcium pour le pic Ca 2p<sub>2/3</sub> a été mesurée autour de 347 eV. Le calcium présente un doublet de composante avec Ca 2p<sub>1/2</sub> situé à 3,5 eV de Ca 2p<sub>3/2</sub>. Lorsqu'on est en présence de carbonate de calcium, le pic présente également deux pics satellites distinctement visibles.

**Tableau 1-14.** Energies de liaison des orbitales C 1s, O 1s, Fe 2p et Ca 2p caractéristiques des dépôts de carbonate répertoriées dans la littérature. Les valeurs des énergies de liaison sont données pour une calibration du carbone de contamination à 285,0 eV.

Elément	Energie de liaison (eV)	Composé		Référence
<b>C 1s</b>	289,4-289,8	<u>C</u> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		Heuer and Stubbins <sup>106</sup> ; Wu et al. <sup>107</sup> ; Cui et al. <sup>108</sup>
<b>O 1s</b>	531,8-532,3	<u>O</u> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		Heuer and Stubbins <sup>106</sup> ; Wu et al. <sup>107</sup> ; Cui et al. <sup>108</sup>
<b>Fe 2p</b>	710,6	Fe2p3/2	<u>Fe</u> CO <sub>3</sub>	Heuer and Stubbins <sup>106</sup>
	715,3	Fe2p3/2 satellite		
	724,1	Fe2p1/2		
	709,8	<u>Fe</u> CO <sub>3</sub>		Wu et al. <sup>107</sup>
	709,7	Fe2p3/2	<u>Fe</u> CO <sub>3</sub>	Cui et al. <sup>108</sup>
	714,5	Fe2p3/2 satellite		
<b>Ca 2p 3/2</b>	346,9-347,2	<u>Ca</u> CO <sub>3</sub>		Wu et al. <sup>107</sup> ; Cui et al. <sup>108</sup>

#### II.4. Précédentes investigations à Sultz-sous-Forêts

Dans le cadre du projet CARPHYMCHEAU, on s'intéresse aux fluides issus du Fossé Rhénan. Comme évoqué précédemment, ce sont des eaux très salées, avec une quantité d'ions en solution d'environ 100 g.L<sup>-1</sup>, un pH acide proche de 5 et une grande quantité d'ions chlorures (approximativement 50 g.L<sup>-1</sup>). Dans cette partie, nous présentons les principaux résultats de tests de corrosion menés sur des fluides de composition similaire dans une zone géographiquement proche, à Sultz-sous-Forêts. Ces résultats ont été publiés dans trois articles par Mundhenk et al.<sup>80,81,99</sup>

Dans de tels environnements, les formes de corrosion les plus courantes sont celles induites par le CO<sub>2</sub> ainsi que les ions chlorures. En effet, la grande quantité d'ions Cl<sup>-</sup> ainsi que les faibles valeurs de pH dues à la présence de dioxyde de carbone dissous rendent ces eaux particulièrement agressives. Dans ces environnements, différentes formes de corrosion (uniforme ou localisée) peuvent avoir lieu. La corrosion uniforme peut être tolérée. Une valeur seuil de 0,3 mm/an est acceptée, ce qui correspond à une perte d'épaisseur du matériau de 6 mm

en 20 ans de service. En revanche, la corrosion localisée du matériau peut engendrer de sérieux dommages sur de courte durée.

Des tests de corrosion (électrochimiques et perte de masse) ont été réalisés en laboratoire ou directement sur site afin d'obtenir des informations sur le comportement de différents métaux dans ces environnements corrosifs.

#### II.4.1.1. Cas des aciers au carbone

Les résultats sont présentés dans le Tableau 1-15. Tous les aciers au carbone présentent, dans ce type d'environnement à haute salinité, faible pH et grande concentration en ions chlorures, une valeur de vitesse de corrosion inférieure à la valeur seuil de 0,3 mm/an. Ce premier résultat permet de mettre en avant une bonne résistance à la corrosion uniforme. De plus, tous les échantillons présentent des dépôts, caractéristiques des produits de corrosion, qui possèdent un effet protecteur plus ou moins élevé. Néanmoins, dans ce type d'environnement, les aciers au carbone restent des matériaux sensibles à la corrosion par piqûres et par crevasses.

#### II.4.1.2. Cas des aciers inoxydables

Les aciers inoxydables (Tableau 1-16) sont plutôt sensibles à la corrosion par piqûres. En effet, lorsque la concentration en ions chlorures est d'environ 50 g.L<sup>-1</sup>, la vulnérabilité aux piqûres devient très élevée. Dans l'étude menée par Mundhenk et al. publiée en 2013<sup>81</sup>, on voit bien que la résistance à la corrosion diminue de la manière suivante 904L>316L>430F, ce résultat est directement relié à la quantité décroissante d'éléments alliés d'importance comme le chrome et le nickel. En dépit de leur grande résistance à la corrosion uniforme, les aciers inoxydables présentent tout de même un risque de piqûre plus ou moins élevé.<sup>81</sup> En ce qui concerne les aciers duplex et super duplex, ils sont également susceptibles de présenter de la corrosion localisée sous forme de piqûres ou crevasses dans des eaux très salées contenant beaucoup d'ions chlorures. Pour toutes ces raisons, ce ne sont pas les matériaux les plus recommandés à utiliser dans ce type d'environnement.

#### II.4.1.3. Cas des alliages à base de nickel et métaux non ferreux

Les alliages et métaux non ferreux testés c'est-à-dire l'Inconel 625 (à base de nickel) et le titane grade 2 ne présentent pas de corrosion visible et donc une excellente résistance à la corrosion uniforme et localisée (Tableau 1-17). C'est l'option la plus fiable pour une utilisation dans des installations géothermiques. L'inconvénient principal de ce type de matériau est leur prix.

**Tableau 1-15.** Résultats et observations des tests de corrosion réalisés sur les aciers au carbone pour les eaux du Fossé Rhéna

	Conditions expérimentales	Vitesse de corrosion (mm/an)	Observations	Réf
<b>N80</b>	Expérience sur site sur le bypass T= 80°C ; P=2 MPa ; TDS = 90 g.L <sup>-1</sup> ; pH=5 ; 5 mois	0.13	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Corrosion uniforme et piqûres peu profondes (maximum 101 µm)</li> <li>• Dépôts adhérents riches en oxyde de fer avec un peu de plomb apportant une faible protection</li> </ul>	81
	Expérience sur site sur le bypass T= 60-80°C ; P=2 MPa ; TDS = 98 g.L <sup>-1</sup> ; pH=4,6-4,8 ; 5 mois	0.12	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dépôt de corrosion formé d'une couche interne de sidérite et contenant Na, Al, Si en faible quantité et d'une couche externe formée de sulfates de Ba et Sr peu soluble et de sulfures de Plomb</li> <li>• Couche de sidérite plutôt poreuse d'environ 30 µm et faiblement liée au substrat</li> </ul>	80
<b>P110</b>	Expérience sur site sur le bypass T= 80°C ; P=2 MPa ; TDS = 90 g.L <sup>-1</sup> ; pH=5 ; 5 mois	0.23	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Corrosion uniforme et piqûres peu profondes</li> <li>• Dépôts adhérents de carbonate riches en plomb avec un peu d'antimoine apportant une faible protection</li> </ul>	81
	Expérience sur site sur le bypass T= 60-80°C ; P=2 MPa ; TDS = 98 g.L <sup>-1</sup> ; pH=4,6-4,8 ; 5 mois	0.20	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Piqûres filiformes avec profondeur de 1 mm car hétérogénéité de la microstructure.</li> <li>• Dépôt de corrosion formé d'une couche interne de sidérite et contenant Na, Al, Si en faible quantité et d'une couche externe formée de sulfates de Ba et Sr peu soluble et de sulfures de Plomb</li> <li>• Couche de sidérite dense d'environ 100 µm et fortement liée au substrat</li> </ul>	80
<b>P235GH</b>	Expérience sur site sur le bypass T= 80°C ; P=2 MPa ; TDS = 90 g.L <sup>-1</sup> ; pH=5 ; 5 mois	0.14	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Corrosion uniforme et piqûres peu profondes (maximum 101 µm)</li> <li>• Dépôts adhérents riches en oxyde de fer avec un peu de plomb apportant une faible protection</li> </ul>	81
	Expérience sur site sur le bypass T= 60-80°C ; 2 MPa ; TDS = 98 g.L <sup>-1</sup> ; pH=4,6-4,8 ; 1 mois	0.14	nd	80

**Tableau 1-16.** Résultats et observations des tests de corrosion réalisés sur les aciers inoxydables pour les eaux du Fossé Rhéna

	Conditions expérimentales	Vitesses de corrosion (mm/an)	Observations	Réf
<b>ACIER FERRITIQUE</b>				
<b>430F</b>	Expérience sur site sur le bypass T= 60-80°C ; P=2 MPa ; TDS = 98 g.L <sup>-1</sup> ; pH=4,6-4,8 ; 4 semaines	nd	<ul style="list-style-type: none"> <li>Faible résistance à la corrosion uniforme et localisée</li> <li>Piqûre localisée le long des inclusions de MnS</li> </ul>	80
	Expérience sur site sur le bypass T= 80°C ; P=2 MPa ; TDS = 90 g.L <sup>-1</sup> ; pH=5 ; 1 mois	0.0028	<ul style="list-style-type: none"> <li>Susceptible à la corrosion par piqûres</li> </ul>	81
<b>ACIER AUSTENITIQUE</b>				
<b>316L</b>	Expérience sur site sur le bypass T= 60-80°C ; P=2 MPa ; TDS = 98 g.L <sup>-1</sup> ; pH=4,6-4,8 ; 2 mois	0	<ul style="list-style-type: none"> <li>Pas de perte de masse mesurée</li> <li>Certains échantillons en partie couverts de dépôts d'une dizaine de micromètres de composition inconnue</li> <li>Quelques piqûres peu profondes sous ce dépôt</li> </ul>	80
	Expérience sur site sur le bypass T= 80°C ; P=2 MPa ; TDS = 90 g.L <sup>-1</sup> ; pH=5 ; 1 mois	0	<ul style="list-style-type: none"> <li>Pas d'attaque visible mais matériau susceptible à la corrosion par piqûres</li> </ul>	81
<b>904L</b>	Expérience sur site sur le bypass T= 60-80°C ; P=2 MPa ; TDS = 98 g.L <sup>-1</sup> ; pH=4,6-4,8 ; 2 mois	0	<ul style="list-style-type: none"> <li>Pas de perte de masse mesurée</li> <li>Certains échantillons en partie couverts de dépôts d'une dizaine de micromètres de composition inconnue</li> <li>Quelques piqûres peu profondes sous ce dépôt</li> </ul>	80
	Expérience sur site sur le bypass T= 80°C ; P=2 MPa ; TDS = 90 g.L <sup>-1</sup> ; pH=5 ; 1 mois	0	<ul style="list-style-type: none"> <li>Meilleure résistance à la corrosion que 430F et 316L car contient plus d'éléments d'alliage</li> <li>Pas d'attaque visible : très bonne résistance à la corrosion par piqûres</li> </ul>	81

DUPLEX & SUPER DUPLEX				
2205	Laboratoire T= 100 et 150°C ; P=1,5 MPa ; pH = 6 ; 6 mois	<0,3	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bonne résistance à la corrosion uniforme</li> <li>• Signes de corrosion par crevasse</li> <li>• A 150°C, risque de piqûre augmente considérablement</li> </ul>	85
	Laboratoire T= 60-80°C ; P=2 MPa ; TDS = 98 g.L <sup>-1</sup> ; pH=4,6-4,8 ; 1 mois	0.0005	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vitesse de corrosion uniforme très faible</li> </ul>	80
Zeron 100	Laboratoire T= 100 et 150°C ; P=1,5 MPa ; pH = 6 ; 6 mois	<0,3	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bonne résistance à la corrosion uniforme</li> <li>• Signes de corrosion par crevasse</li> <li>• A 150°C, risque de piqûre augmente considérablement</li> </ul>	85

**Tableau 1-17.** Résultats et observations des tests de corrosion réalisés sur les alliages à base de nickel et de titane pour les eaux du Fossé Rhénan

	Conditions expérimentales	Vitesse de corrosion (mm/an)	Observations	Référence
Inconel 625	Expérience sur site sur le bypass T= 80°C; P=2 MPa ; TDS = 90 g.L <sup>-1</sup> ; pH=5	0,0008	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pas d'attaque visible</li> <li>• Très faible vitesse de corrosion uniforme (négligeable)</li> </ul>	81
	Expérience sur site sur le bypass T= 60-80°C ; P=2 MPa ; TDS = 98 g.L <sup>-1</sup> ; pH=4,6-4,8 ; 3 semaines	0,0008	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Très bonne résistance à la corrosion</li> </ul>	80
Titane grade 2	Autoclave T= 60-80°C ; P=2 MPa ; TDS = 98g/L ; pH=4,5 ; 1 mois	0	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Très bonne résistance à la corrosion</li> </ul>	80

## II.5. Conclusions

La deuxième partie de cette étude bibliographique était consacrée à la compréhension du phénomène de corrosion. La corrosion géothermale est complexe à étudier du fait de l'existence de nombreux types de corrosion et des paramètres qui l'influencent. L'interdépendance de ces paramètres ajoute d'ailleurs une difficulté supplémentaire à la compréhension et à la maîtrise de ce phénomène. La corrosion géothermale doit ainsi être un problème traité de manière particulière et non générale. La sélection du matériau dépend des conditions dans lesquelles il est utilisé et de sa fonction dans l'installation.

D'un point de vue technique, la corrosion peut être mesurée en laboratoire ou directement sur les sites d'exploitation. Cette étude bibliographique a permis de mettre en avant différents dispositifs expérimentaux existants dans le but de rédiger un cahier des charges afin de disposer d'un nouveau pilote de corrosion au LaTEP pour mener les investigations de cette thèse.

Usuellement, les méthodes électrochimiques et de mesures de perte de masse sont utilisées pour obtenir des valeurs de vitesse de corrosion et ainsi évaluer le comportement de matériaux soumis à un environnement agressif. Néanmoins, les mesures électrochimiques sont délicates à mettre en place du fait des difficultés techniques liées aux conditions de hautes pressions. Quant aux mesures de perte de masse, elles nécessitent un nettoyage chimique de l'échantillon après exposition afin d'éliminer les produits de corrosion. Elles ne peuvent donc pas être immédiatement réalisées si on s'intéresse aux surfaces des échantillons. Les techniques d'analyse de surface microscopiques et spectroscopiques, utilisées plus rarement, permettent quant à elles, de renseigner sur l'état de surface des matériaux. Ces techniques servent notamment à connaître, identifier et parfois même quantifier les dépôts de corrosion. De précédentes études ont permis d'identifier les produits de corrosion comme étant des couches carbonatées. Néanmoins, ces études n'ont pas été réalisées dans les mêmes conditions que celles du projet CARPHYMCHEAU. De plus, les premières investigations réalisées à Soultz-sous-Forêts ont permis d'obtenir des résultats de tests de corrosion sur différents matériaux exposés à des environnements corrosifs proches de ceux de notre étude en utilisant les méthodes électrochimiques et de perte de masse. Il s'agira dans cette thèse, d'aborder la caractérisation de surface des matériaux dans ces environnements agressifs.

Toutes ces procédures de mesure et d'identification de la corrosion aident ainsi à sélectionner au mieux les matériaux en fonction de leur utilisation.



# Chapitre 2.

## Matériels et méthodes

Ce deuxième chapitre permet de présenter les dispositifs expérimentaux et méthodes d'analyse utilisés dans ce travail pour l'étude des équilibres thermodynamiques CO<sub>2</sub>-saumures à haute pression et haute température et pour les études de corrosion des matériaux dans les eaux salées à haute température sous pression.

Les produits chimiques utilisés pour les deux parties de cette étude ont été répertoriés dans le Tableau 2-1.

**Tableau 2-1.** Produits chimiques utilisés dans le cadre de la thèse

<b>Nature</b>	<b>Nom</b>	<b>Fournisseur</b>	<b>N° CAS</b>	<b>Pureté</b>
<b>Gaz</b>	Dioxyde de carbone CO <sub>2</sub>	Air Liquide	124-38-9	99,7%
<b>Liquide</b>	Eau	Smart2 Pure System par ThermoFisher		18,2 MΩ.cm
<b>Sels</b>	Chlorure de sodium NaCl	Acros Organics	7647-14-5	99%
	Chlorure de calcium CaCl <sub>2</sub>	Acros Organics	10043-52-4	96%
	Chlorure de potassium KCl	Acros Organics	7447-40-7	99%
<b>Acide</b>	Acide Chlorhydrique HCl	VWR	7647-01-0	NORMADOSE® 0,1 mol.L <sup>-1</sup> ± 0,2 %
<b>Base</b>	Solution de soude NaOH	ThermoFisher	NaOH : 1310-73-2 Eau 7732-18-5	46/51%wt

Les solutions aqueuses salées étudiées sont de nature synthétique dans ce travail de thèse. Elles sont préparées en dissolvant une quantité de sel connue dans de l'eau ultra pure afin d'obtenir la molalité désirée.

Les mélanges salés étudiés sont également synthétisés à partir des produits présentés dans le Tableau 2-1. Deux saumures ont été étudiées au cours de ce travail de thèse. Elles sont nommées Saumure 1 et Saumure 2. Leur composition complète est donnée dans le Tableau 2-2.

**Tableau 2-2.** Composition des saumures étudiées (mol.kgw<sup>-1</sup>)

	<b>NaCl</b>	<b>CaCl<sub>2</sub></b>	<b>KCl</b>
<b>Saumure 1</b>	1,2	0,2	-
<b>Saumure 2</b>	1,2	0,2	0,1

Deux matériaux ont été choisis pour réaliser les tests de corrosion. Nous avons fait le choix de matériaux de familles différentes pour connaître leur réponse à la corrosion dans l'environnement étudié. Il s'agit d'un acier au carbone DC01 et d'un acier inoxydable 304L. Les compositions chimiques de ces matériaux, fournis par Neyco, sont présentées dans le Tableau 2-3. Elles ont été obtenues par spectrométrie UV à étincelles (Foundry Master Xpert Oxford) après polissage des échantillons au papier SiC grain 60 à l'Ecole Nationale d'Ingénieur de Tarbes par Joël Alexis.

Comme attendu, la composition obtenue pour l'acier DC01 montre que ce matériau est principalement constitué de fer avec environ 0,04 %wt de carbone. Ce faible pourcentage de carbone présent confirme qu'il s'agit d'un acier doux. Des éléments additionnels sont cependant détectés comme le manganèse, l'aluminium et le silicium pour les plus significatifs.

Concernant l'acier inoxydable, les résultats montrent qu'il contient 70 %wt de fer, 17,6 %wt de chrome et environ 8,8 %wt de nickel. Cette composition est comparable à celle présentée dans l'étude bibliographique pour l'acier 304L.

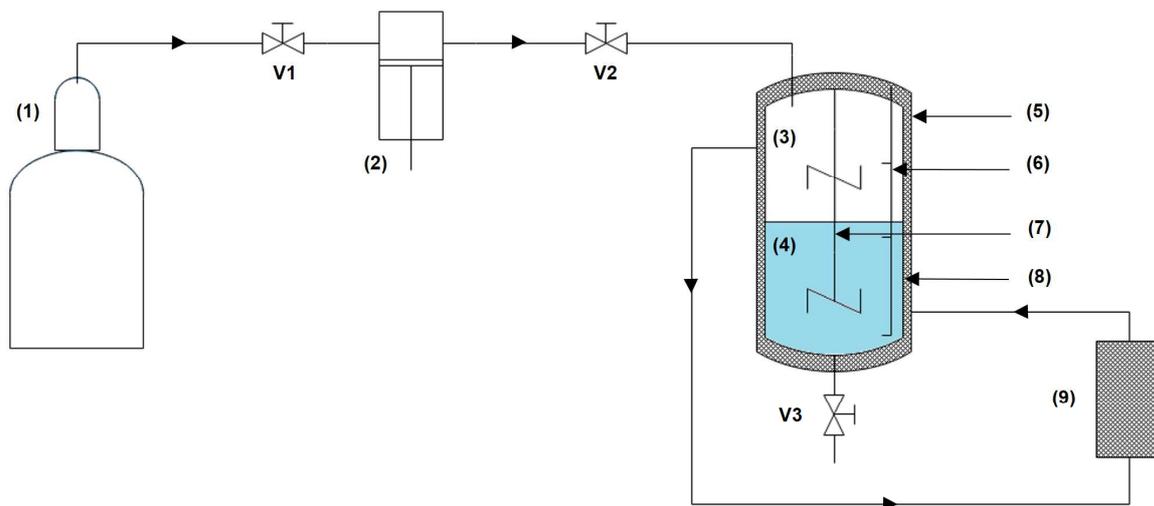
Tableau 2-3. Composition des matériaux utilisés dans le cadre de la thèse (%wt)

Matériau	Composition									
	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al
<b>DC01</b>	99,6	0,039	0,022	0,210	0,0078	0,0028	0,0127	0,0017	0,0035	0,0371
<b>Ecart type</b>	0,01	0,001	0,001	0,002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0004	0,0002
<b>Inox 304L</b>	70,1	0,021	0,047	1,492	0,025	<0,0005	17,6	0,24	8,81	0,0044
<b>Ecart type</b>	0,2	0,005	0,01	0,009	0,002	-	0,2	0,006	0,08	0,0014
	Co	Cu	Nb	Ti	V	W	Pb	Sn	Ca	
<b>DC01</b>	0,0032	0,0110	0,0033	0,0020	-	-	-	-	-	
<b>Ecart type</b>	0,0015	0,0002	0,0001	0,0002	-	-	-	-	-	
<b>Inox 304L</b>	0,1072	0,48	<0,001	0,0028	0,0589	0,048	0,006	0,0075	0,0004	
<b>Ecart type</b>	0,0008	0,01	-	0,0007	0,0003	0,006	0,001	0,0005	0,0001	

# I. Etude thermodynamique des équilibres CO<sub>2</sub>-saumures à haute température et haute pression

## I.1. Matériel expérimental

Le dispositif expérimental utilisé pour l'étude thermodynamique a été développé dans le cadre de la thèse de Langlais<sup>110</sup> réalisée à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour et soutenue en 2013 pour étudier les systèmes gaz-liquide-solide sous pression. Il a ensuite été optimisé au cours de la thèse de Messabeb<sup>21</sup> en 2017 pour étudier les systèmes gaz-liquide sous pression à haute température. Les principales améliorations ont permis de minimiser les volumes morts et les problèmes de corrosion en substituant les pièces en acier inoxydable par des pièces en Hastelloy C-276. Ce dispositif a été conçu par Top Industrie. Un schéma présentant le pilote est présenté sur la Figure 2-1.



**Figure 2-1.** Schéma du pilote expérimental pour l'étude thermodynamique. (1) Bouteille de CO<sub>2</sub> ; (2) Pompe volumétrique thermostatée ; (3) Phase gazeuse ; (4) Phase liquide ; (5) Autoclave en Hastelloy C-276 ; (6) Sondes de température ; (7) Agitateur ; (8) Double enveloppe ; (9) Bain thermostaté

Le principal constituant du pilote est un autoclave (4) de 1000 cm<sup>3</sup>. Il est réalisé en Hastelloy C-276. Cet autoclave peut être utilisé pour une gamme de températures comprise

entre 20 et 150°C et à des pressions pouvant aller jusqu'à 20 MPa. Un joint en PTFE placé entre le réacteur et le couvercle permet d'assurer l'étanchéité de l'installation. La fermeture du couvercle est possible grâce à la présence d'une bride et de six goujons. La circulation d'un fluide caloporteur (huile silicone Kryo 20) à travers la double enveloppe (8) du réacteur permet d'assurer le chauffage de la cellule. La température du réacteur est contrôlée et réglée par un bain thermostaté (9) (Lauda Proline RP 845 C). Cette température est mesurée à l'intérieur de la cellule par l'intermédiaire de trois sondes PT 100 classe A (6), positionnées à trois hauteurs différentes dans la cellule. La précision des sondes de température est de 0,1 K. Ces différences de niveaux entre les sondes de températures permettent d'avoir accès à la température en haut de la cellule (phase gaz), la température au milieu de la cellule (interface gaz-liquide), la température en bas de la cellule (phase liquide). Cela permet également d'obtenir une information sur le gradient de température entre le haut et le bas de la cellule. Cet écart est généralement inférieur à 0,5°C. Un capteur de pression Keller PA-33X permet de connaître la pression dans le réacteur. Ce capteur peut être utilisé de 0 à 30 MPa et sa précision est de  $\pm 0,15\%$  de l'échelle maximale.

Le deuxième composant majeur de cette installation est la pompe volumétrique thermostatée (2) (PMHP 200-200). Le volume de cette pompe est d'environ 186 cm<sup>3</sup>. Un piston en Hastelloy C-276 se déplace pour diminuer le volume de la pompe. Le rôle de cette pompe est dans un premier temps d'injecter le CO<sub>2</sub> dans la cellule à des pressions supérieures à celle de la bouteille jusqu'à 20 MPa. Dans un second temps, cette pompe permet d'assurer la compensation de pression dans le réacteur lors des phases d'échantillonnage. De l'eau circule dans la double enveloppe de la pompe grâce à un bain thermostaté dont la température est fixée à 5°C. Un capteur de pression Keller PA-33X (0-30 MPa) permet d'avoir une mesure de pression dans la pompe.

Un agitateur (7) à entraînement magnétique permet d'assurer l'agitation des phases gazeuse et liquide présentes dans la cellule. Cet agitateur est composé d'un arbre creux sur lequel sont positionnées une turbine Rushton pour l'agitation de la phase liquide et une hélice à pales inclinées pour l'agitation de la phase gazeuse. Ce dispositif peut fonctionner jusqu'à 1500 tours par minute. Le corps de l'agitateur est refroidi par le même bain thermostaté que la pompe haute pression pour éviter sa détérioration.

L'ouverture de la vanne V3 permet le prélèvement d'un échantillon de la phase aqueuse.

La sécurité du dispositif expérimental est assurée à plusieurs endroits. Tout d'abord, deux disques de rupture en Inconel sont placés sur l'autoclave et la pompe. Leur pression d'éclatement est de 25 MPa. Ensuite, le pilote est placé sous un extracteur fonctionnant en permanence. De plus, un capteur de CO<sub>2</sub> détectant d'éventuelles fuites de gaz permet la mise en route automatique de cet extracteur à grande vitesse.

Pour préparer les solutions salées que l'on souhaite étudier, on utilise des balances de précision. Les masses inférieures à 210 g sont pesées à l'aide d'une balance électronique fournie par Denver Instrument (TP-214) ayant une précision de  $\pm 0,1$  mg. Pour les masses supérieures, on utilise une autre balance de Denver Instrument (MXX-2001) dont la précision est alors de 0,1 g.

La détermination de la solubilité du CO<sub>2</sub> en phase aqueuse est réalisée par titration acido-basique. Le suivi du pH et de la conductivité de la solution basique, obtenue à partir du prélèvement d'un échantillon de l'autoclave, en fonction de la quantité d'acide ajoutée permettent de calculer cette solubilité. On utilise un titrateur automatique Titroline 800 de SI Analytics. Ce titrateur peut être équipé de plusieurs électrodes. Dans le cadre de notre étude, une électrode de pH (A 162 2M DIN ID – SI Analytics) et une électrode de conductivité (LF 413T IDS – SI Analytics) sont utilisées. Le titrateur est programmé pour réaliser une titration linéaire, c'est-à-dire ajouter des volumes constants de 0,05 cm<sup>3</sup> d'acide titrant. Le dosage se termine lorsque le pH atteint la valeur de 2,5.

## I.2. Méthode expérimentale

### I.2.1. Protocole de préparation du pilote

La première étape consiste à purger les lignes et l'autoclave en y faisant le vide jusqu'à 0,01 MPa. La saumure synthétique est préparée en dissolvant la quantité désirée de sel dans l'eau ultra-pure. 750 cm<sup>3</sup> de cette solution salée sont introduits dans le réacteur par aspiration. La température de l'autoclave est fixée. Une fois qu'elle est atteinte, l'étape suivante consiste à ajouter le CO<sub>2</sub> dans le réacteur. Lorsque la pression finale souhaitée dans le réacteur est inférieure ou égale à 5 MPa (pression maximale de la bouteille), la pression est réglée au niveau du détendeur en sortie de bouteille, puis les vannes **V1** et **V2** sont ouvertes pour que la bouteille, la pompe volumétrique et le réacteur soient mis en contact. Lorsque la pression est atteinte la vanne **V2** est fermée. En revanche, lorsque la pression souhaitée dans le réacteur est supérieure à 5 MPa, il est nécessaire d'utiliser la pompe volumétrique haute pression pour injecter le CO<sub>2</sub> à haute pression dans l'autoclave. Pour cela, la vanne **V1** est ouverte dans un premier temps

pour permettre le contact entre la bouteille et la pompe volumétrique. Lorsque la pompe est remplie de CO<sub>2</sub>, la vanne **V1** est fermée. La pression de consigne de la pompe est alors fixée. Le piston de la pompe se déplace de manière à atteindre cette pression de consigne. La vanne **V2** est ensuite ouverte pour permettre le chargement du CO<sub>2</sub> dans le réacteur. Le piston de la pompe se déplace à nouveau jusqu'à ce que la pression d'étude souhaitée dans le réacteur soit atteinte. A cet instant, la vanne **V2** est refermée. Une vive agitation de 800 rpm est appliquée pour permettre l'homogénéisation du système. Le CO<sub>2</sub> se dissout alors en phase aqueuse provoquant ainsi une diminution de la pression du système. L'ouverture de la vanne **V2** permet donc à nouveau d'atteindre la pression souhaitée. L'équilibre thermodynamique est atteint lorsque la pression demeure stable à température constante dans l'autoclave, généralement au bout de 45 minutes.

### I.2.2. Protocole d'analyse d'un échantillon par titration

La méthode de titration a été choisie pour l'analyse des échantillons de la phase liquide. C'est une méthode simple qui a été utilisée à plusieurs reprises<sup>111-115</sup> pour déterminer la solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau pure ou dans l'eau salée. Cette technique requiert une étape intermédiaire, impliquant généralement une réaction chimique entre l'échantillonnage et l'analyse. Le mode opératoire a été mis au point dans la thèse de Messabeb.<sup>21</sup> Il s'agit de piéger un échantillon de la phase liquide dans une seringue contenant de la soude. Cette première étape permet de convertir le CO<sub>2</sub> dissous sous sa forme stable d'ions carbonate CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. La deuxième étape consiste à doser le contenu de cette seringue par une solution acide afin de calculer la quantité d'ions carbonate présents dans l'échantillon, et par conséquent d'avoir accès à la solubilité du CO<sub>2</sub> en solution.

Avant de procéder au prélèvement d'un échantillon, la vanne **V3** est ouverte pour réaliser une purge des lignes et de la boucle d'échantillonnage avec environ 1 cm<sup>3</sup> de la solution présente dans l'autoclave.

Une solution de soude est préparée puis dosée par l'acide chlorhydrique à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> afin de connaître sa concentration de manière très précise. Ce dosage permet également de vérifier la pureté de la solution de soude et l'absence d'ions carbonate. Dans une seringue, pesée d'abord à vide, on place une quantité de soude connue précisément par pesée. Cette seringue est connectée à la boucle d'échantillonnage. L'ouverture de la vanne **V3** permet de prélever un échantillon de la phase liquide. La vanne **V2** est également ouverte pour compenser la chute de pression provoquée par le prélèvement d'un échantillon. La méthode de piégeage dans la soude

est réalisée à pression atmosphérique. Cela signifie que lorsque l'échantillon est retiré de la cellule d'équilibre à haute pression, un flash a lieu et deux phases (gaz et liquide) sont présentes dans la seringue d'échantillonnage. Le CO<sub>2</sub> sous forme gazeuse est alors re-dissout en phase aqueuse par agitation. La seringue est à nouveau pesée en fin d'échantillonnage pour connaître la quantité de phase aqueuse (eau + sel + CO<sub>2</sub>) prélevée.

Pendant l'échantillonnage, les ions hydroxyde OH<sup>-</sup> réagissent avec le CO<sub>2</sub> dissous pour former des ions carbonate (équation 2-1). Notons que la soude doit être présente en excès dans la seringue afin que la conversion du CO<sub>2</sub> dissous en ions carbonate soit totale.



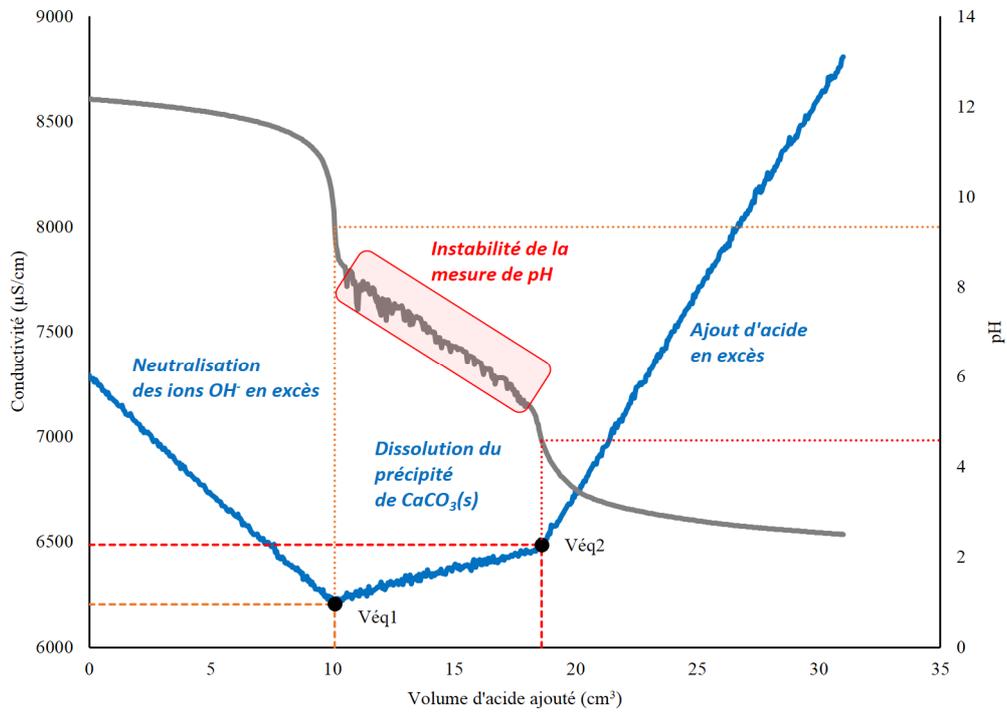
Dès lors, il convient de différencier deux cas : les systèmes sans ions calcium Ca<sup>2+</sup> et les systèmes qui en contiennent puisqu'une différence primordiale apparaît dès la phase d'échantillonnage.

- Lorsque le système ne contient pas d'ions calcium, il n'y a qu'une phase aqueuse en fin d'échantillonnage présente dans la seringue. Cette solution est constituée d'eau salée, de soude et de CO<sub>2</sub> dissous présents sous forme CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.
- Dans le cas où les ions calcium sont présents en solution, ils réagissent immédiatement avec les ions carbonate pour former un précipité de carbonate de calcium CaCO<sub>3</sub> selon l'équation 2-2. En fin d'échantillonnage, la seringue contient donc un mélange de phase liquide et solide. Les ions calcium doivent également être présents en excès pour que les ions carbonate soient totalement convertis en précipité de carbonate de calcium.

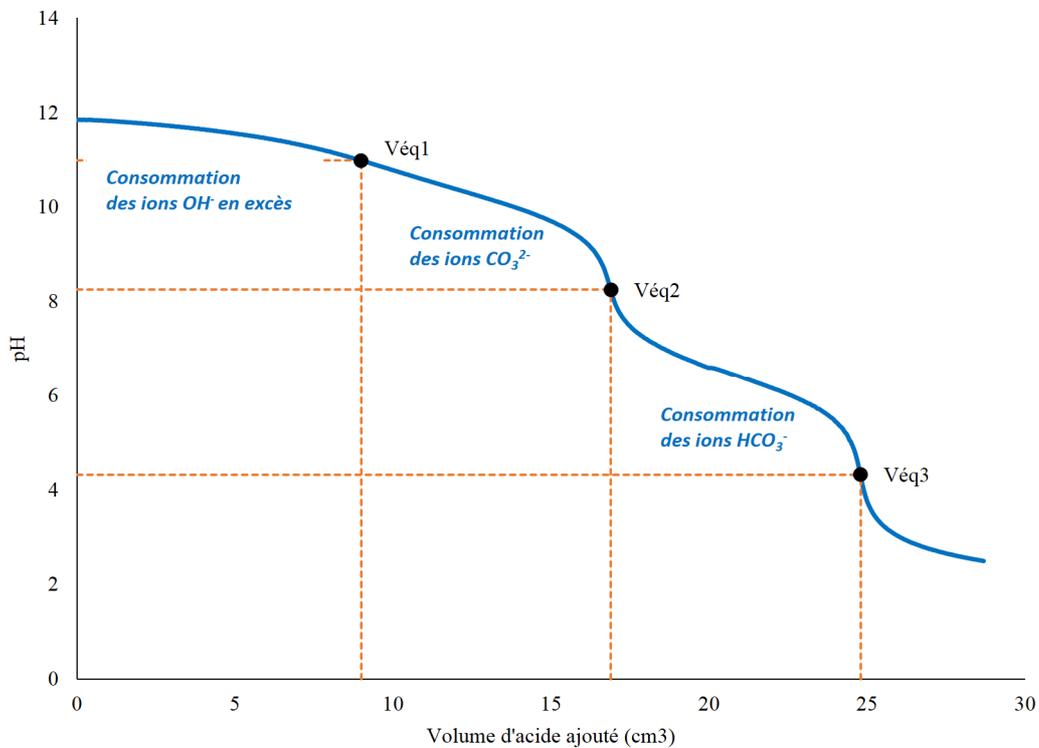


Le contenu de la seringue est ensuite analysé par titration acido-basique. Pour les systèmes sans ions calcium, la détermination de l'équivalence au cours de ce titrage est obtenue par le suivi du pH de la solution. En revanche, dans le cas d'un système contenant des ions calcium, on observe une instabilité de la mesure de pH durant la titration causée par la dissolution progressive du précipité de carbonate de calcium avec l'ajout d'acide. La détermination de la solubilité pour ces systèmes ne peut donc pas être réalisée avec la seule mesure du pH. On utilise donc le suivi de la mesure de la conductivité de la solution et le suivi du pH en complément afin de déterminer l'équivalence. En fin de dosage, on obtient les courbes

présentées sur les Figures 2-2 et 2-3. Les différentes étapes du dosage pour chaque système (avec ou sans ions  $\text{Ca}^{2+}$ ) sont expliquées dans le Tableau 2-4.



**Figure 2-2.** Courbe de titration conductimétrique (—) et pH-métrique (—) du dosage des ions carbonate dans un système avec les ions calcium



**Figure 2-3.** Courbe de titration pH-métrique du dosage des ions carbonate dans un système sans ions calcium

**Tableau 2-4.** Différentes étapes lors de la titration du CO<sub>2</sub> dans des solutions aqueuses salées sans ou avec ions Ca<sup>2+</sup>

	Système <u>SANS Ca<sup>2+</sup></u>	Système <u>AVEC Ca<sup>2+</sup></u>
<b>Avant l'ajout d'acide</b>	Espèces majoritairement présentes : <b>OH<sup>-</sup></b> en excès et <b>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></b>	Espèces majoritairement présentes : <b>OH<sup>-</sup></b> en excès et <b>CaCO<sub>3(s)</sub></b>
<b>Ajout d'acide jusqu'à V<sub>éq1</sub></b>	Neutralisation des ions OH <sup>-</sup> présents en excès par l'ajout d'acide (pH~11) <b>OH<sub>excès</sub><sup>-</sup> + H<sup>+</sup> ↔ H<sub>2</sub>O</b>	Neutralisation des ions OH <sup>-</sup> présents en excès par l'ajout d'acide (Diminution importante de la conductivité ; pH~9) <b>OH<sub>excès</sub><sup>-</sup> + H<sup>+</sup> ↔ H<sub>2</sub>O</b>
<b>À V<sub>éq1</sub></b>	Espèce majoritairement présente : <b>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></b>	Espèce majoritairement présente : <b>CaCO<sub>3(s)</sub></b>
<b>Ajout d'acide jusqu'à V<sub>éq2</sub></b>	Conversion des ions carbonate en hydrogénocarbonate (pH~8,5) <b>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> + H<sup>+</sup> ↔ HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	Dissolution du précipité (Faible augmentation de la conductivité ; pH~4) <b>CaCO<sub>3(s)</sub> + 2H<sup>+</sup> ↔ Ca<sup>2+</sup> + H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>
<b>À V<sub>éq2</sub></b>	Espèce majoritairement présente : <b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>	Espèce majoritairement présente : <b>H<sub>2</sub>CO<sub>3(aq)</sub></b>
<b>Ajout d'acide jusqu'à V<sub>éq3</sub></b>	Conversion des ions hydrogénocarbonate en acide carbonique (pH~4,5) <b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + H<sup>+</sup> ↔ H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></b>	Ajout d'acide en excès (augmentation significative de la conductivité jusqu'à la fin de la titration à pH 2,5) <div style="border: 1px solid red; padding: 5px; width: fit-content; margin: 10px auto;"><math display="block">n_{\text{CO}_2} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot (V_{\text{éq2}} - V_{\text{éq1}})}{2}</math></div>
<b>À V<sub>éq3</sub></b>	Espèce majoritairement présente : <b>H<sub>2</sub>CO<sub>3(aq)</sub></b>	
<b>Ajout d'acide</b>	Ajout d'acide jusqu'à pH = 2,5 où la titration s'arrête <div style="border: 1px solid red; padding: 5px; width: fit-content; margin: 10px auto;"><math display="block">n_{\text{CO}_2} = C_{\text{HCl}} \cdot (V_{\text{éq3}} - V_{\text{éq2}})</math></div>	

Des critères de vérification ont été mis en place pour évaluer la fiabilité des mesures.

- Le premier de ces critères de fiabilité repose sur la comparaison des volumes d'équivalence théoriques et expérimentaux ( $V_{\text{éq}3}$  pour le système sans  $\text{Ca}^{2+}$  et  $V_{\text{éq}2}$  pour le système avec  $\text{Ca}^{2+}$ ). La titration est considérée comme fiable si l'écart entre le volume équivalent théorique et le volume équivalent expérimental est inférieur à  $0,25 \text{ cm}^3$ .
- Le deuxième critère est basé sur la comparaison de la quantité  $n_{\text{CO}_2}$  déterminée expérimentalement avec la quantité de soude  $n_{\text{OH}^-}$  (équation 2-3) nécessaire à la transformation du  $\text{CO}_2$  en ions carbonate. Si l'écart entre ces deux valeurs, donné par l'équation 2-4 est inférieur à 3,5 %, la mesure de solubilité obtenue peut être prise en considération.

$$n_{\text{OH}^-} = n_{\text{OH}^-}^{\text{initial}} - n_{\text{OH}^-}^{\text{excès}} \quad \text{2-3}$$

$$\frac{2n_{\text{CO}_2} - n_{\text{OH}^-}}{n_{\text{OH}^-}} \times 100 \quad \text{2-4}$$

Lorsque ces deux critères sont vérifiés, la titration est considérée comme fiable. Pour déterminer la valeur de solubilité du  $\text{CO}_2$  dans une solution salée à une température et une pression données, on prélève 5 échantillons de la phase liquide et on calcule la moyenne des valeurs de solubilité de ces cinq mesures. L'incertitude liée à la répétabilité est calculée pour chaque point par un écart type. L'écart type, calculé à partir de l'équation 2-5, est une erreur statistique qui représente l'écart de chaque mesure par rapport à la moyenne en considérant que ces valeurs obtenues ne représentent qu'une partie de l'échantillon.

$$\text{écart type} = \sqrt{\frac{\sum(x - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad \text{2-5}$$

Le calcul de l'incertitude des pressions, températures et données de solubilité est détaillée dans l'Annexe 2-2.

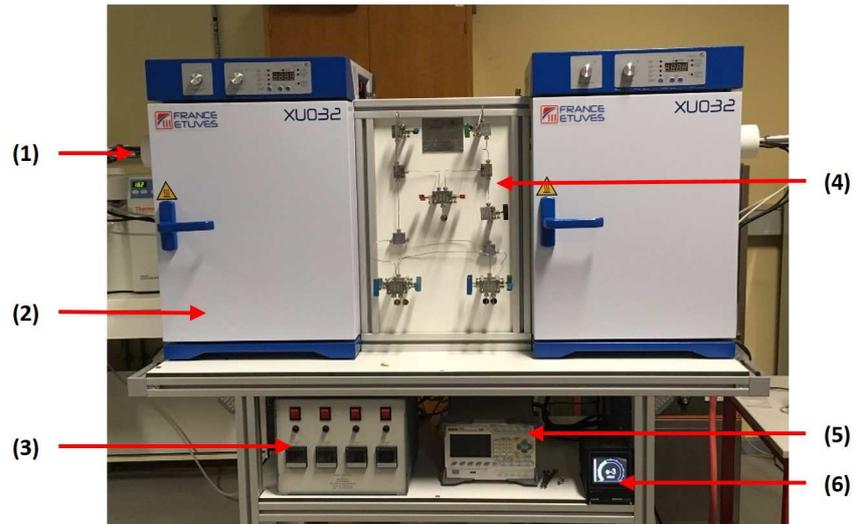
## II. Etude de la corrosion des matériaux dans les saumures à haute température et haute pression

### II.1. Dispositif et protocole expérimental

Le pilote expérimental pour les études de corrosion a été conçu au cours de cette thèse. L'étude bibliographique présentée dans le Chapitre 1, essentiellement basée sur les dispositifs expérimentaux existants et sur les normes ASTM G31-12a<sup>116</sup> « Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals » et ASTM G111-97<sup>90</sup> « Standard Guide for Corrosion Tests in High Temperature or High Pressure Environment, or Both » a permis de rédiger un cahier des charges en cohérence avec le dispositif souhaité pour les études visées. Ce dispositif a été imaginé pour exposer pendant un temps déterminé des coupons métalliques dans des solutions salées saturées en CO<sub>2</sub> jusqu'à 200°C et 20 MPa. L'objectif de cette thèse étant essentiellement de caractériser les surfaces des coupons après leur exposition, nous n'avons pas souhaité inclure de dispositif de mesures électrochimiques. Les éléments spécifiés sur le cahier des charges sont présentés en détail dans l'Annexe 2-1.

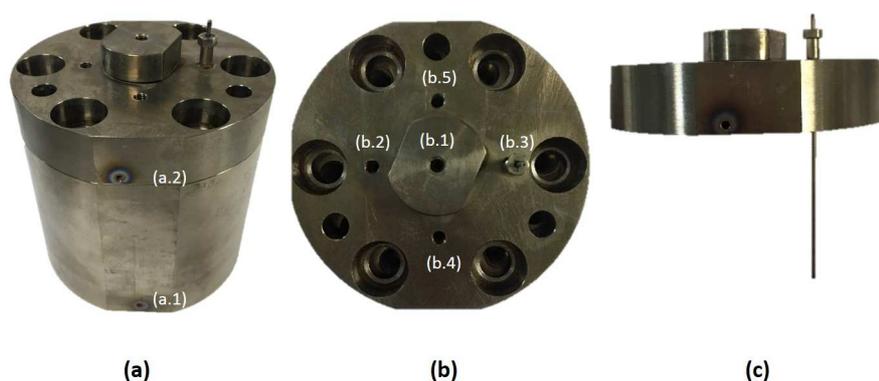
Un appel d'offre a été lancé au premier trimestre de l'année 2018 et les propositions de différentes entreprises analysées. Le Centre Thermodynamique des Procédés de Mines ParisTech / Armines, dont une des compétences est de concevoir des équipements « haute pression », a obtenu le marché et donc construit ce dispositif. Le pilote destiné aux études de corrosion a été livré au dernier trimestre de l'année 2018. Les études de corrosion ont ainsi pu être menées durant la dernière année de cette thèse.

Le pilote expérimental est constitué de deux étuves France Etuves, modèle XU032, positionnées l'une à gauche et l'autre à droite d'un circuit de chargement des fluides, comme on peut le voir sur la Figure 2-4. Les quatre autoclaves sont rigoureusement identiques et répartis par deux dans les étuves. Dans l'étuve située à gauche, on trouve les autoclaves nommés 1 et 2 et dans celle de droite les autoclaves 3 et 4.



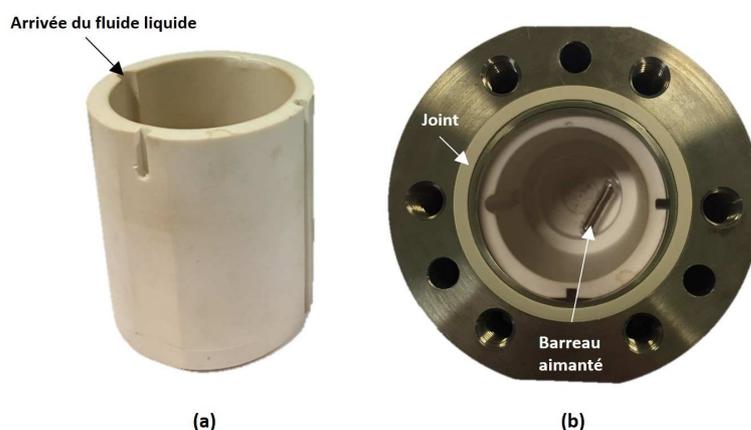
**Figure 2-4.** Photographie du pilote destiné aux études de corrosion. (1) Capteurs de pression Keller PAA 35 XHTC ; (2) Etuve France Etuves ; (3) Régulateur de température Fuji modèle PXF4 ; (4) Circuit de chargement des fluides ; (5) Centrale d'acquisition RIGOL ; (6) Contrôle de la pompe à vide

Les réacteurs sont construits en titane TA6V. Le volume des autoclaves est d'environ  $120 \text{ cm}^3$ . Sur la Figure 2-5 (a), on peut observer que le côté du corps de l'autoclave est percé en bas (a.1) pour y placer une sonde de température PT100 Ohms. De la même manière, le côté de la bride supérieure est percé (a.2) pour insérer une sonde de température permettant la mesure de température en haut de la cellule. Sur la face supérieure de cette bride, présentée sur la Figure 2-5 (b), se trouvent également cinq autres perçages permettant le raccordement de différents éléments. Au centre (b.1), se trouve la connexion pour raccorder le capteur de pression Keller PAA 35 XHTC. A gauche en position (b.2), on trouve le perçage pour le chargement de la phase liquide. A droite (b.3), il s'agit d'un bouchon avec une tige permettant le guidage pour le bon positionnement du couvercle par rapport au corps de l'autoclave. Cette tige est présentée sur la Figure 2-5 (c). A l'avant (b.4), le perçage permet le chargement de la phase gazeuse. Enfin le perçage à l'arrière (b.5) est prévu pour raccorder le support du disque de rupture SITEC en Hastelloy dont la pression d'éclatement est de  $22,5 \text{ MPa} \pm 10 \%$ .



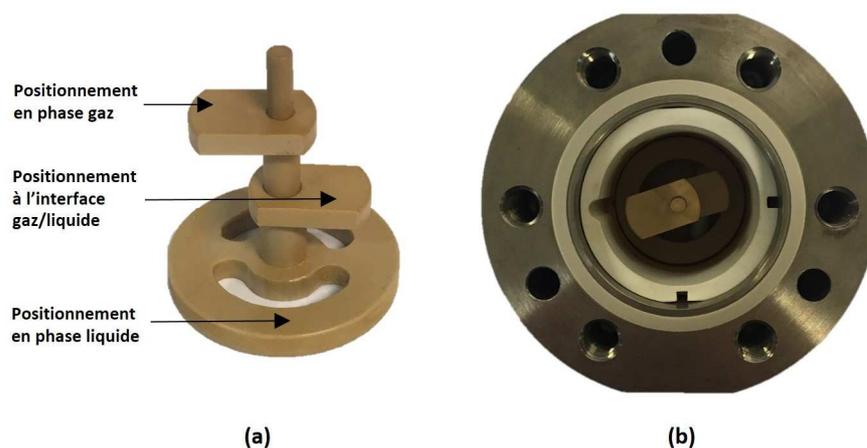
**Figure 2-5.** Photographies d'un autoclave vu de côté (a), vu de dessus (b), de la bride (c)

Chaque autoclave contient un insert en PTFE chargé à 25 % en verre (Figure 2-6 (a)). Cet insert est prévu pour que ni les fluides, ni les coupons métalliques étudiés n'entrent en contact avec le matériau de l'autoclave. Une gorge est prévue sur le côté gauche de l'insert pour permettre l'arrivée du fluide liquide. Face à cette arrivée de liquide, un perçage réalisé dans l'insert permet d'insérer la tige fixée à la bride supérieure du réacteur et permettre ainsi son bon positionnement par rapport au corps du réacteur. Enfin, au fond de l'insert un décrochement est prévu afin d'y placer un barreau aimanté pour l'agitation (Figure 2-6 (b)). Un joint, en PTFE chargé à 25 % en verre ou en PEEK naturel, placé entre le corps de l'autoclave et la bride supérieure permet d'assurer l'étanchéité du réacteur. Le corps et la bride de l'autoclave sont fixés entre eux par 6 vis CHC M10 en XN26TW.



**Figure 2-6.** Photographies d'un insert en PTFE (a) et de son positionnement dans l'autoclave (b)

Chaque autoclave comprend également un système en PEEK naturel permettant de supporter les coupons métalliques. Ce dispositif possède l'avantage de pouvoir positionner les coupons métalliques au choix dans la phase liquide, à l'interface liquide/vapeur ou encore dans la phase vapeur (Figure 2-7).



**Figure 2-7.** Photographies du système de support des coupons (a) et de son positionnement dans l'autoclave (b)

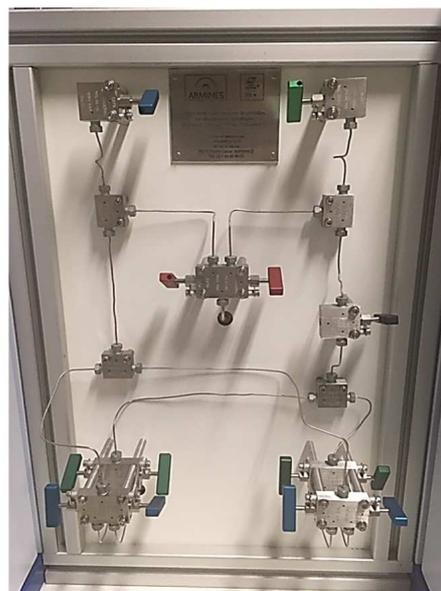
La température des autoclaves est gérée et régulée grâce aux étuves France étuves, modèle XU032. Ces étuves de 32 litres sont programmées pour fonctionner jusqu'à 200°C. Au-delà, l'étuve se met en alerte et la chauffe s'arrête.

L'agitation dans l'autoclave se fait au moyen d'un barreau magnétique recouvert de verre ou de PTFE. Sa mise en rotation est assurée au moyen d'un moteur d'agitation à vitesse variable. La tige d'agitation, reliée au moteur d'agitation, est fixée à un engrenage. De part et d'autre de cet engrenage, se trouvent deux autres engrenages sur lesquels sont montés des aimants. La mise en route de l'agitation par le moteur permet d'assurer l'agitation dans les deux réacteurs (Figure 2-8).



**Figure 2-8.** Photographie du système d'engrenage permettant l'agitation

Sur le circuit de chargement des fluides présenté sur la Figure 2-9, des vannes aux poignées de couleurs différentes permettent de se repérer simplement. La circuiterie est composée de tuyaux en Hastelloy C276 de diamètre extérieur/intérieur de 1/16" (1,59 mm)/0,5 mm. Les vannes aux poignées rouges correspondent à la mise au vide du circuit de chargement liquide à gauche et gazeux à droite. Les vannes dont les poignées sont bleues permettent le chargement du liquide dans l'autoclave. Elles sont placées dans le même ordre que les autoclaves (1, 2, 3 et 4 de gauche à droite). De la même manière, les vannes aux poignées vertes servent pour le chargement du gaz dans les autoclaves. Enfin, la vanne comportant une poignée noire reliée au circuit comportant les vannes aux poignées vertes permet le déchargement de la phase gazeuse.



**Figure 2-9.** Photographie du circuit de chargement des fluides

La mesure de pression d'un autoclave est réalisée avec un capteur de pression Keller PAA 35 XHTC (0-20 MPa  $\pm$  0.5% de la pleine échelle). Les capteurs sont reliés à une centrale d'acquisition. De plus, ils sont régulés en température au moyen de deux cartouches chauffantes dont l'une contient un thermocouple J. La température des cartouches est régulée par des régulateurs de température Fuji modèle PXF4.

La mesure de température d'un autoclave est réalisée par deux sondes PT100 Ohms 4 fils ( $\pm$  0.06°C). L'une est placée en bas du corps de l'autoclave, l'autre dans la bride supérieure de l'autoclave. Ces deux mesures permettent de connaître le gradient de température à l'intérieur de l'autoclave. Ce gradient doit être inférieur à 0,5°C. Ces capteurs de température sont également reliés à une centrale d'acquisition.

L'acquisition des données est réalisée grâce à une centrale d'acquisition RIGOL équipée d'un multimètre MC3065 et d'un module MC3120 comprenant 20 voies multiplexées sur lesquelles est connecté un bloc terminal M3TB20 où sont branchés les capteurs de pression et de température. La centrale d'acquisition est branchée à un PC via USB. La bibliothèque Ultra SIGMA et le logiciel Ultra ACQUIRE permettent de suivre et d'enregistrer l'évolution des températures et de la pression au cours du temps.

Avant d'être exposés au fluide corrosif, les échantillons doivent être préparés selon la norme ASTM G1-03<sup>91</sup> « Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens ». Cette opération doit permettre de retirer la majeure partie des résidus organiques issus de l'usinage des coupons et de diminuer la couche de passivation native que l'on rencontre en surface des alliages. Les études de corrosion pourront ainsi être entreprises sur le métal « nu ». La norme ASTM G1-03 préconise un nettoyage mécanique avec du papier abrasif de carbure de silicium (SiC). Néanmoins, cette norme ne précise ni la taille des grains à utiliser, ni le temps et la force du décapage. De précédentes études ont précisé la taille des grains du papier abrasif utilisé. Ces études utilisent notamment différents papiers, du plus gros grain au plus fin. En s'appuyant sur la norme et ces études, nous avons mis au point 4 préparations de surface différentes.

- Préparation 1

L'échantillon ne subit aucune action de décapage mécanique. Il est simplement dégraissé à l'acétone, rincé à l'eau puis séché et placé au dessiccateur.

- Préparation 2

Le coupon métallique subit un décapage « doux » pendant 30 secondes avec du papier abrasif SiC grade 1000 avant d'être rincé à l'acétone, puis l'eau et d'être placé au dessiccateur pour sécher.

- Préparation 3

L'échantillon subit un décapage « dur » pendant 30 secondes avec du papier abrasif SiC grade 1000 avant d'être rincé à l'acétone, puis l'eau et d'être placé au dessiccateur pour sécher.

- Préparation 4

L'échantillon subit un décapage séquentiel avec du papier abrasif SiC grade 500, puis 800 et enfin 1000. Chacune des faces du coupon est grattée pendant 1 minute à l'aide de chaque papier. Le coupon est ensuite rincé à l'acétone, l'eau puis et placé au dessiccateur pour séchage.

Il convient ici de préciser que la notion de force du décapage « doux » ou « dur » est relative et correspond à une pression différente apportée par l'opérateur.

Des analyses spectroscopiques réalisées sur les différentes préparations permettront ensuite de sélectionner la préparation adéquate pour l'étude.

L'avantage de préparer les échantillons selon le même protocole avant leur immersion est d'obtenir les mêmes conditions initiales sur le matériau de départ.

Les coupons métalliques sont préparés suivant le protocole choisi. Ils sont ensuite pesés de manière précise avec une balance électronique fournie par Denver Instrument (TP-214) ayant une précision de  $\pm 0,1$  mg. Leurs dimensions sont également mesurées avec un pied à coulisse de précision  $\pm 0,02$  mm.

Deux coupons du même matériau sont placés par autoclave. Les autoclaves sont scellés puis fixés dans les étuves. On commence par faire le vide dans les lignes et les réacteurs. Un volume d'environ  $30 \text{ cm}^3$  de solution aqueuse est ensuite introduit dans chaque réacteur par aspiration. On fixe la température de consigne de l'étuve. On peut ensuite procéder au chargement de la phase gazeuse jusqu'à la pression souhaitée. Une forte agitation est mise en route (800 rpm) pour accélérer l'obtention de l'équilibre thermodynamique. Une fois que l'équilibre thermodynamique est atteint, la vitesse d'agitation est réduite à 200 rpm.

A la fin de l'expérience, les étuves sont éteintes et la phase gazeuse est déchargée. Les réacteurs sont retirés. Les coupons sont récupérés, rincés à l'eau distillée et placé au dessiccateur pendant 24h avant d'être à nouveau pesés puis caractérisés.

## II.2. Méthodes d'analyse pour l'étude des matériaux corrodés

### II.2.1. Métallographie

L'étude métallographie réalisée au cours de cette thèse a été menée par l'Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tarbes (ENIT) par Pr. Joël Alexis. L'objectif de cette étude est de déterminer la microstructure des deux aciers fournis par Neyco.

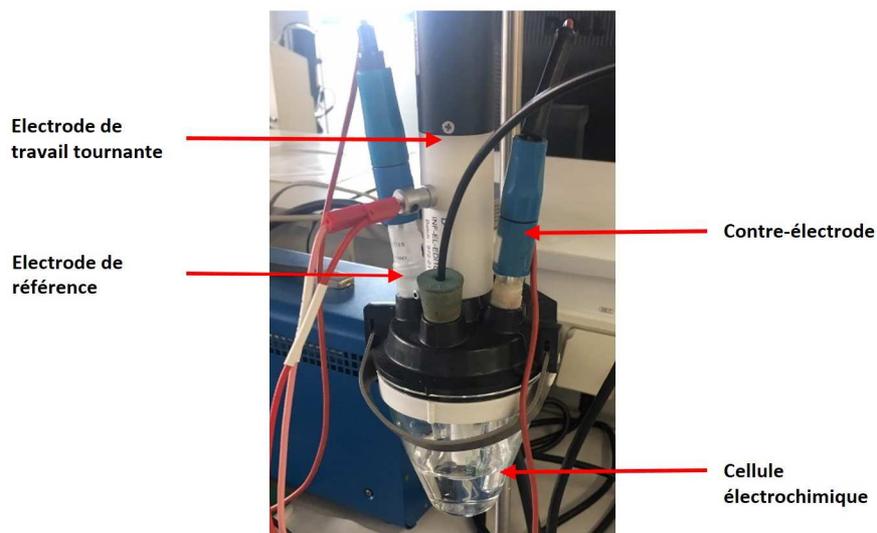
Une préparation métallographique des échantillons a été réalisée. Elle consiste en un polissage jusqu'à 1  $\mu\text{m}$  et une attaque chimique au Nital© (solution d'acide nitrique et d'alcool). Après cette préparation, les échantillons ont été observés au microscope optique. Cette méthode permet de déterminer la nature de la structure, la répartition des phases, la taille et la forme des grains. La taille des grains a été déterminée selon la norme ASTM E112-96<sup>117</sup> (Méthode Heyn).

### II.2.2. Electrochimie

La voltammétrie cyclique est une technique de mesure d'électrochimie statique qui permet de déterminer les potentiels de réduction et d'oxydation des espèces électroactives.

Le montage expérimental, présenté sur la Figure 2-10 est composé d'une cellule électrochimique constituée de trois électrodes plongeant dans une solution conductrice.

- L'électrode de travail est le siège des réactions électrochimiques. Dans notre cas, c'est le matériau étudié.
- La contre électrode, ici en platine, permet la circulation du courant.
- L'électrode de référence dont le potentiel est fixe permet le contrôle et la mesure du potentiel appliqué à la surface de l'électrode de travail. Dans cette étude il s'agit d'une électrode Ag/AgCl saturée.



**Figure 2-10.** Photographie du montage pour les analyses électrochimiques

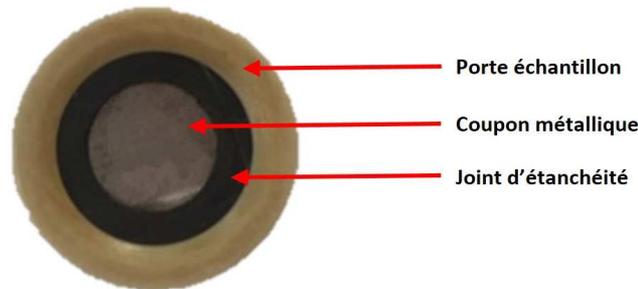
Cette technique consiste à appliquer une variation de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et à enregistrer le courant  $I$  résultant de l'oxydation ou la réduction au niveau de l'électrode de travail. Le tracé des courbes de Tafel, c'est-à-dire du  $\log(I)$  en fonction du potentiel permet de déterminer le potentiel de corrosion du matériau  $E_{corr}$  et la densité de corrosion  $i_{corr}$ . Cette dernière information est nécessaire pour le calcul de la vitesse de corrosion en électrochimie.

Les analyses électrochimiques ont été réalisées suivant la norme ASTM G59-97.<sup>98</sup>

La cellule électrochimique contient la solution salée étudiée. L'électrode de référence et la contre-électrode y sont immergées. L'électrolyte est purgée avec de l'azote pendant au moins 30 minutes afin d'éliminer l'oxygène présent avant d'y placer le coupon métallique. Le dégazage continue tout au long du test. Ce dispositif ne permettait pas l'arrivée de dioxyde de carbone. Les mesures électrochimiques n'ont donc pas été réalisées en milieu  $\text{CO}_2$ . Cependant, elles ont été effectuées à deux températures, 50 et 100°C, en milieu salées. Pour cela, la cellule électrochimique est placée dans un bain marie où la température est contrôlée tout au long du test. Ces expériences ont pour but d'étudier l'influence de la température sur la corrosion des matériaux dans les eaux salées.

L'électrode de travail, c'est-à-dire le coupon métallique de dimensions 1cm x 1cm x 2 mm doit être préparé selon la norme ASTM G5-14.<sup>97</sup> Il est décapé successivement avec du papier SiC grade 260 puis grade 500. Il est ensuite rincé à l'acétone et à l'eau distillée puis séché. Le coupon est à nouveau rincé à l'acétone et l'eau juste avant son immersion. Il est placé

dans un porte échantillon contenant un joint en dessous et un joint au-dessus pour assurer l'étanchéité. Le porte-échantillon est présenté sur la Figure 2-11. La surface exposée correspond au diamètre interne du joint soit 0,636 cm<sup>2</sup>. Le porte échantillon est ensuite connecté à l'électrode tournante et une rotation de 50 rpm est appliquée.



**Figure 2-11.** Coupon métallique placé dans le porte échantillon pour les mesures électrochimiques

Selon la norme ASTM G59-97<sup>98</sup>, le potentiel de corrosion est d'abord enregistré en fonction du temps pendant les 55 premières minutes d'immersion. A 55 minutes, on relève le potentiel de corrosion. On enregistre un scan dans un intervalle de - 30 mV à + 30 mV par rapport à la valeur du potentiel de corrosion  $E_{corr}$  relevée à 55 minutes. La vitesse de balayage est de 0,016 mV/s. Le potentiel et le courant de corrosion sont enregistrés de manière continue. On enregistre 10 scans pour une même expérience afin d'observer la répétabilité de la mesure. Les courbes de Tafel sont ensuite tracées et les potentiels de corrosion déterminés. Un scan plus large est également enregistré à la même vitesse de balayage mais sur de plus larges bornes (environ -200 à +200 mV par rapport au potentiel de corrosion).

### II.2.3. Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnement X (XPS)

La Spectroscopie Photoélectronique à rayonnement X (X-ray Photoelectron Spectroscopy – XPS) est une technique permettant d'analyser l'extrême surface des matériaux (5 à 10 nm). Elle donne des informations sur la structure chimique et électronique de ces derniers. Tous les éléments sont détectables hormis l'hydrogène et l'hélium.

La spectroscopie à rayonnement X est une technique d'analyse basée sur l'effet photoélectrique. Cela consiste à envoyer un rayonnement de photons X avec une énergie  $h\nu$  sur un échantillon afin d'en éjecter un électron de cœur ou de valence. Les électrons éjectés, appelés photoélectrons, sont alors émis avec une énergie cinétique  $E_{cin}$  puis collectés et analysés. L'application de la loi de conservation de l'énergie permet de relier l'énergie cinétique  $E_{cin}$  à l'énergie de liaison  $E_L$  ou énergie d'ionisation du photoélectron  $k$  par les relations :

$$h\nu + E_i^k(N) = E_f^k(N - 1) + E_{\text{cin}}(k) \quad 2-6$$

$$E_L(k) = E_f^k(N - 1) - E_i^k(N) = h\nu - E_{\text{cin}}(k) \quad 2-7$$

Avec  $E_i^k(N)$  l'énergie du système dans l'état fondamental initial neutre à N électrons et  $E_f^k(N - 1)$  l'énergie du système dans l'état fondamental final (ionisé à N-1 électrons)

Le principe de la mesure repose donc sur la détermination des énergies cinétiques des photoélectrons émis afin d'en déduire les énergies de liaison, caractéristiques de la chimie de surface de l'échantillon. L'intérêt de la détermination de l'énergie de liaison d'un atome réside dans la sensibilité de cette grandeur vis-à-vis de l'environnement chimique de cet atome. En effet, lorsqu'un atome A est lié, ou se trouve dans l'environnement d'un atome B plus électronégatif, alors la probabilité de présence des électrons autour de B augmente. Par conséquent, le potentiel positif créé autour de l'atome A rend plus difficile l'éjection d'un électron de cœur. Sur un spectre XPS, ce phénomène se traduit par un déplacement des positions des pics de cœur de l'atome A vers les énergies de liaisons les plus élevées.

La notion de déplacement chimique peut être interprétée sur la base de propriétés liées à l'état initial en utilisant les modèles à potentiel électrostatique. Les déplacements chimiques sont considérés alors comme provenant du changement d'énergie potentielle électrostatique des électrons de cœur dû à l'environnement chimique. Ainsi, pour traduire le déplacement chimique d'un électron de cœur d'un atome A en interaction avec un atome B par rapport à sa position dans un atome A libre, on utilise l'expression suivante :

$$\Delta E_L = kq_A + e^2 \sum_{B \neq A} \frac{q_B}{r_{AB}} \quad 2-8$$

Avec  $q_A$  et  $q_B$  les charges des atomes A et B et  $r_{AB}$  la distance entre l'électron de cœur de l'atome A et l'atome B voisin

Cette relation est composée de deux termes. Le premier terme appelé contribution intra-atomique et représente la variation d'énergie potentielle électrostatique ressentie au niveau du cœur suite à la modification de la distribution dans les couches de valence de l'atome A. Le second terme est la contribution extra-atomique et traduit la variation d'énergie potentielle engendrée par la présence des atomes voisins dans la molécule.

Dans ce modèle, les orbitales sont considérées comme gelées, c'est-à-dire que la distribution spatiale des orbitales reste inchangée suite à la photoionisation. Ainsi, l'énergie de liaison correspond à la valeur opposée de l'énergie de l'orbitale dans l'état fondamental  $\varepsilon_j$  dont l'électron est extrait (équation 2-9) :

$$E_L(j) = -\varepsilon_j \quad \mathbf{2-9}$$

Or, en réalité, le système se relaxe vers un état plus stable. Cet état final résulte de la réorganisation des niveaux électroniques qui vise à diminuer l'énergie de l'état formé suite à la photoionisation. L'énergie de relaxation  $E_R$  est donc prise en compte dans la mesure (équation 2-10).

$$E_L(j) = -\varepsilon_j + E_R \quad \mathbf{2-10}$$

En réalité, le spectromètre ne mesure pas directement l'énergie cinétique d'un électron mais il permet de compter le nombre d'électrons ayant une énergie cinétique donnée pendant un intervalle de temps fixé. Ainsi, le nombre de photoélectrons détecté pour chaque valeur d'énergie cinétique constitue l'intensité du signal.

Un spectre XPS représente toutes ces valeurs d'intensités pour une gamme d'énergie donnée. Dans cette étude, nous avons choisi de reporter les énergies de liaisons de façon croissante de la droite vers la gauche. Le spectre se présente sous la forme de raies qui émergent d'un fond continu, résultant des collisions inélastiques subies par une partie des électrons lors de leur trajet dans le solide. Les énergies de liaison des pics de cœurs sont généralement comprises entre 30 et 1000 eV et représentent la chimie d'extrême surface. Les bandes de valences ( $E_L = 0$  à 30 eV) sont plutôt caractéristiques du volume de l'échantillon. Chaque raie se caractérise par sa position sur l'échelle d'énergie. La position de ces raies est déterminée par les effets d'état initial et d'état final expliqués ci-dessus. La largeur des raies peut être influencée par l'appareillage utilisé et d'autres facteurs intrinsèques au processus de photoémission. La largeur  $\Delta E$  mesurée pour une raie de photoélectrons peut se décomposer de la façon suivante (équation 2-11) :

$$\Delta E = \sqrt{\Delta E_{\text{app}}^2 + \Delta E_{\text{raie}}^2} \quad \mathbf{2-11}$$

$\Delta E_{\text{app}}$  représente la contribution de l'appareillage à l'élargissement du pic dû à la fonction instrumentale et à la résolution de la source de rayons X.

$\Delta E_{\text{raie}}$  est la largeur naturelle du niveau électronique et dépend de :

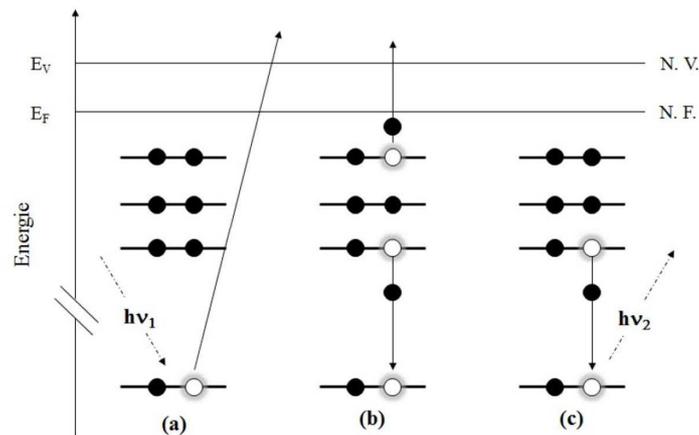
- L'état initial : la largeur pour un même niveau augmente avec le numéro atomique  $Z$
- L'état final : la largeur d'une raie est liée au temps de vie moyen de l'état final par la relation d'incertitude d'Heisenberg (équation 2-12) :

$$\Delta E = \frac{\hbar}{\Delta t} \quad \text{2-12}$$

Lorsque la photoionisation affecte un niveau de cœur situé en profondeur, l'énergie totale du système à l'état final est très élevée et par conséquent, son temps de vie très faible. Réciproquement, l'ionisation d'un niveau de cœur situé plus en surface conduit à un état final plus stable dont le temps de vie est plus long. Ainsi, la largeur des raies associées au niveau de cœur « profond » sera supérieure à celle des raies associées à un niveau de cœur moins « profond ». Le terme  $\Delta t$  est conditionné par la rapidité avec laquelle l'état final se désexcite.

En effet, après la photoionisation, le système final peut se relaxer pour retrouver l'état fondamental selon deux processus :

- L'effet Auger : un électron d'une orbitale plus externe comble la vacance laissée par le photoélectron et communique l'énergie libérée à un autre électron plus externe qui est à son tour éjecté de l'ion (Figure 2-12(b))
- La fluorescence X : un électron d'une orbitale plus externe comble la vacance laissée par le photoélectron et cette désexcitation se traduit par l'émission de rayons X (Figure 2-12(c))



**Figure 2-12.** Processus de photoionisation et de désexcitation de l'ion (a) photoionisation; (b) désexcitation par effet Auger ; (c) désexcitation par fluorescence X

L'analyse des pics de cœur d'un spectre XPS fournit des informations sur l'environnement chimique des atomes, les degrés d'oxydation... L'étude de l'intensité de ces pics permet également une analyse semi-quantitative des éléments de la surface analysée. Pour cela, il est nécessaire de prendre en compte deux facteurs qui dépendent à la fois de l'élément

étudié mais aussi de l'appareillage utilisé. Ces facteurs sont la section efficace de photoionisation  $\sigma$  et les énergies cinétiques des photoélectrons associés.

Enfin, il est important de noter que lors du phénomène de photoionisation, des processus multiélectroniques peuvent avoir lieu menant à la formation d'états ionisés excités. Ces états s'ajoutent à l'état fondamental ionisé (générant le pic primaire, le plus intense généralement) et engendrent la formation de pics complémentaires, pouvant être une source d'information précieuse lors de l'analyse des échantillons.

- Les structures à multiplet de spin observées dans le cas de composés paramagnétiques. Dans ces composés, la photoémission d'un électron peut conduire à différents états finals suite aux couplages entre les électrons non-appariés de valence et l'électron de cœur non apparié issu de la photoémission.
- Les pics satellites sont des pics secondaires de photoionisation.
- Les pics Auger qui sont associés au processus de désexcitation suivant la photoionisation.

Les analyses XPS ont été réalisées avec un spectromètre K-alpha (ThermoFisher Scientific) fonctionnant sous ultra-vide ( $P=10^{-9}$  mbar). Cet appareil utilise la radiation la raie  $K_{\alpha}$  de l'aluminium (1486,6 eV) monochromatique comme source de rayons X. Une boîte à gants sous atmosphère contrôlée d'argon est connectée au spectromètre pour permettre l'introduction des échantillons sensible à l'air. Le dispositif est présenté sur la Figure 2-13. Le rayonnement est microfocalisé sur l'échantillon à analyser (spot ellipsoïdal de 400  $\mu\text{m}$  de diamètre). Bien que les échantillons analysés soient des métaux, et donc conducteurs, les dépôts de corrosion peuvent parfois les rendre isolants. C'est pourquoi, nous avons tout de même choisi d'appliquer un système de neutralisation de charge. Ce système de neutralisation de *Flood Gun*



**Figure 2-13.** Spectromètre XPS K-alpha (ThermoFisher Scientific) et sa boîte à gants

classique utilise un flux d'électrons de faible énergie pour compenser les effets de charge apparaissant lors de l'analyse.

La première étape d'analyse repose sur l'acquisition d'un spectre général (de 0 à 1350 eV) à basse résolution, avec une énergie de passage de 200 eV. L'acquisition de ces spectres permet une identification rapide des éléments présents en surface de l'échantillon. Il est ensuite possible de passer à l'acquisition de spectres de cœur. Cette seconde étape est réalisée avec une plus haute résolution (énergie de passage de 40 eV). Elle vise à optimiser les fenêtres en énergie et le temps d'acquisition afin d'obtenir un rapport signal sur bruit convenable. Chaque étape est réalisée en plusieurs points sur les échantillons. On peut ainsi vérifier l'homogénéité et la reproductibilité des mesures.

La désomation des pics de cœur est effectuée en utilisant le logiciel Casa XPS®. Les spectres XPS présentés dans cette étude ont été calibrés à partir de la raie C1s du carbone de contamination, à une énergie de liaison fixée à 285,0 eV. Les composantes sont ajoutées manuellement pour chaque spectre. Elles sont en accord avec les travaux de la littérature.<sup>106-109</sup> Les Annexes 2-3 et 2-4 présentent les contraintes (fonction représentative, largeur à mi-hauteur, positions énergétiques...) appliquées aux composantes pour tous les éléments détectés dans cette étude. La ligne de base choisie est de type Shirley pour tous les spectres. La fonction représentative de chaque composante est de type GL(30) pour la majorité des composantes. Cette fonction correspond au produit d'une fonction Gaussienne (70%) et d'une Lorentzienne (30%).

Seules les composantes du fer, du chrome et du nickel ont été représentées par des fonctions différentes en raison de la présence d'une asymétrie. La composante associée au fer métal a ainsi été représentée par une fonction asymétrique de la forme  $LA(\alpha, \beta, n)$  où  $\alpha$  et  $\beta$  déterminent l'étalement du pic de chaque côté de la composante Lorentzienne et  $n$  la largeur de la Gaussienne utilisée pour convoluer la courbe Lorentzienne. Les coefficients utilisés ont été déterminés par Biesinger et al.<sup>109</sup> tels que  $LA(1.2, 4.8, 3)$ . Pour le chrome métal et le nickel métal, les fonctions utilisées sont respectivement  $LA(1.4, 4, 5)$  et  $LA(1.1, 2.2, 10)$ .

Les composantes associées au Fe(II), Fe(III),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  sont elles aussi représentées par une fonction comportant une asymétrie de type  $A(\alpha, \beta, n)GL(m)$ . Cette fonction correspond au produit d'une fonction Gaussienne et d'une Lorentzienne modifiée par une forme asymétrique où  $\alpha$  et  $\beta$  déterminent l'étalement du pic de chaque côté de la composante Lorentzienne et  $n$  la largeur de la Gaussienne utilisée pour convoluer la courbe

Lorentzienne. Ce type de fonction est plus généralement utilisé pour représenter les composantes des composés polymères. Néanmoins, dans cette étude, c'est la fonction qui représente le mieux les composantes Fer(II), Fer(III),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Dans cette étude, les coefficients ont été déterminés tels que  $A(0.15, 0.65, 0)\text{GL}(0)$  pour le fer et  $A(0.10, 0.65, 0)\text{GL}(0)$  pour le chrome. Ces coefficients ont été définis par rapport à l'étude de composés de référence.

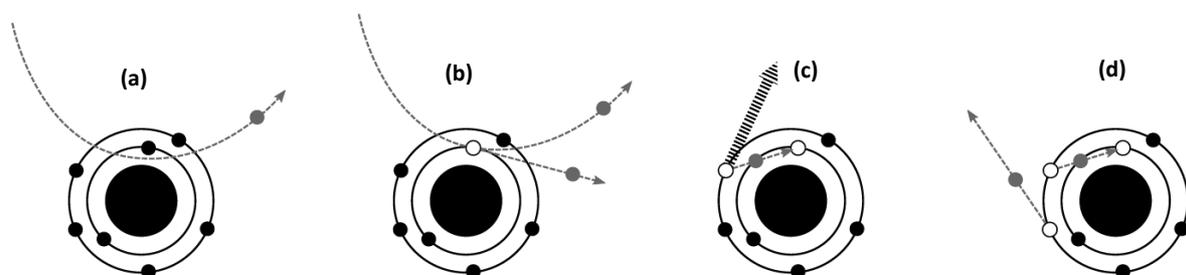
L'analyse semi-quantitative par XPS est possible grâce à une fonction du logiciel permettant la pondération de l'intensité des composantes par des valeurs appelées Relative Sensitivity Factors (RSF) prenant en compte la section efficace de photoionisation  $\sigma$ , l'atténuation du signal due à la profondeur d'origine des photoélectrons, ainsi que différentes contributions provenant de l'appareillage. La table RSF est choisie en fonction du spectromètre utilisé, ainsi dans cette étude, c'est la table K-alpha qui a été sélectionnée.

Dans la suite du manuscrit, les spectres XPS expérimentaux seront représentés par des traits pointillés alors que les composantes et le spectre simulé, relevant de l'interprétation, seront représentés par des traits continus

#### II.2.4. Microscopie Electronique à Balayage

La Microscopie Electronique à Balayage permet de construire des images afin d'obtenir des informations sur la topographie de la surface d'un échantillon. Son principe est basé sur l'interaction d'un faisceau d'électrons avec la surface de l'échantillon. Ce faisceau balaye la surface. Les interactions électrons-matière génèrent l'émission de certaines particules. La nature des particules émises permet de faire de l'imagerie.

On distingue différents types d'interactions électrons-matière, comme le montre la Figure 2-14, permettant d'avoir accès à des informations complémentaires.



**Figure 2-14.** Interactions électrons-matière : (a) électron rétrodiffusé ; (b) électron secondaire ; (c) émission d'un photon X ; (d) émission d'un électron Auger

- *Electrons rétrodiffusés* : Lorsque la trajectoire des électrons primaires est modifiée à l'approche du noyau d'un atome sans perte d'énergie, on parle d'interactions élastiques. Les électrons ainsi émis de la surface sont appelés électrons rétrodiffusés. Ils proviennent de quelques centaines de nanomètres de la surface. Ces électrons sont ainsi récupérés par le détecteur avec une énergie proche des électrons incidents. L'efficacité de la rétrodiffusion est dépendante du numéro atomique  $Z$  de l'atome ciblé. Ainsi, les surfaces contenant des atomes lourds seront représentées par des zones claires sur une image MEB, tandis que les zones où se trouvent des éléments légers apparaîtront plus sombres. La collection des électrons rétrodiffusés permet donc d'obtenir des informations concernant la composition chimique de la surface.
- *Electrons secondaires* : Lorsqu'un électron primaire entre en contact avec un atome, il peut également lui céder une partie de son énergie, on parle alors d'interactions inélastiques. Cela engendre l'émission d'un électron de faible énergie par l'atome. On parle alors d'ionisation de l'atome. Cette émission ne peut avoir lieu que dans les couches superficielles de l'atome (5 à 10 nm) car les électrons émis possèdent une faible énergie. La trajectoire de l'électron primaire est alors modifiée et le phénomène peut se reproduire plusieurs fois. Les électrons émis par l'atome sont appelés électrons secondaires. La collection de ces électrons secondaires permet d'obtenir des informations sur la topographie de la surface d'un échantillon.

Les analyses MEB ont été réalisées avec un spectromètre Auger JEOL JAMP 9500F (JEOL Ltd, Tokyo, Japon) fonctionnant sous ultra-vide ( $P < 2.10^{-7}$  Pa). L'enceinte ultra-vide est équipée d'une source à émission de champ du type Schottky à l'origine d'une très bonne résolution spatiale et d'une excellent brillance. Un détecteur d'électrons secondaires permet l'acquisition d'images en Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

Les images MEB sont enregistrées en utilisant une énergie du faisceau incident de 15 kV et un faible courant de 1 nA. Elles sont enregistrées à différents grossissements pour obtenir, dans cette étude, des informations jusqu'à l'échelle du micron.

### III. Conclusions

Ce chapitre a permis d'exposer les différents dispositifs, protocoles opératoires et méthodes d'analyse utilisés au cours de ce travail de thèse.

Le pilote de caractérisation des équilibres gaz/liquide sous haute pression et haute température est utilisé dans le cadre des mesures de solubilité du CO<sub>2</sub> dans les solutions aqueuses salées. La détermination des valeurs de solubilité du dioxyde de carbone est obtenue grâce à la technique de titration dont le principe et le protocole sont rappelés en détails dans ce chapitre. Les résultats obtenus à l'issue de cette thèse sont présentés dans le Chapitre 3 de ce manuscrit.

Le second pilote, destiné aux études de corrosion, a été pensé et créé au cours de cette thèse. Son cahier des charges et son protocole d'utilisation ont été présentés dans la deuxième partie de ce chapitre. Les protocoles de préparations des coupons testés sont également l'objet d'une discussion dans ce chapitre. Enfin, les principes des différentes techniques permettant la caractérisation des matériaux corrodés ont été rappelés et les aspects techniques décrivant les conditions d'acquisition et leur compréhension ont été présentés. Les résultats obtenus pour les études de préparation des coupons avant exposition et de corrosion des matériaux dans les environnements CO<sub>2</sub>-saumures sous haute température et haute pression sont détaillés dans le Chapitre 4 de cette thèse.

## Chapitre 3.

Résultats de l'étude thermodynamique  
des équilibres CO<sub>2</sub>-saumures à haute  
température et haute pression

L'acquisition des données de solubilité du CO<sub>2</sub> dans les eaux géothermales est d'une importance primordiale. Cela permet d'une part d'optimiser les modèles thermodynamiques existants et d'autre part d'obtenir une description complète du comportement du fluide lors de sa remontée. Ainsi, grâce à ces informations, on peut prédire les phénomènes de dégazage et dimensionner les installations pour éviter ces problèmes. Il est en effet nécessaire d'éviter la présence de gaz dans les échangeurs puisque cela contribue à la diminution de leur efficacité et peut également causer des problèmes de sécurité. En outre, les rejets de CO<sub>2</sub> vers l'extérieur sont considérablement réduits lorsque le système étudié est bien maîtrisé.

La bonne connaissance de ces systèmes permet donc aux industriels de dimensionner au plus juste les installations afin d'éviter les surcoûts liés à un surdimensionnement.

## I. Validation de la méthode expérimentale

Avant de procéder à l'acquisition de données expérimentales originales, il faut veiller à valider la méthode expérimentale. Pour cela, des systèmes bien connus ont été étudiés. Tout d'abord, la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau pure à 50°C de 1 à 15 MPa et celle dans 1 mol.kgw<sup>-1</sup> de NaCl à 50°C à 5 et 10 MPa sont mesurées pour valider d'une part le protocole expérimental lié à l'utilisation du pilote haute pression et d'autre part la technique d'analyse par la titration pH-métrique. Ensuite, la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau salée à 1 mol.kgw<sup>-1</sup> CaCl<sub>2</sub> est mesurée puis comparée aux valeurs disponibles dans la littérature. Ces mesures ont pour objectif de valider la titration conductimétrique utilisée pour la détermination de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans les eaux salées contenant des ions calcium.

Dans un premier temps, afin de valider le protocole expérimental d'utilisation du pilote et la méthode d'analyse par titration pH-métrique pour déterminer la solubilité du dioxyde de carbone dans les solutions aqueuses, nous avons tout d'abord décidé d'étudier les systèmes CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl à 1 mol.kgw<sup>-1</sup>.

Les données expérimentales obtenues pour les systèmes CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl à 1 mol.kgw<sup>-1</sup> à 50°C sont présentées dans le Tableau 3-1.

**Tableau 3-1.** Résultats expérimentaux obtenus pour la validation du protocole d'utilisation du pilote et de la titration pH-métrique pour les systèmes CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl à 1 mol.kgw<sup>-1</sup> à 50°C

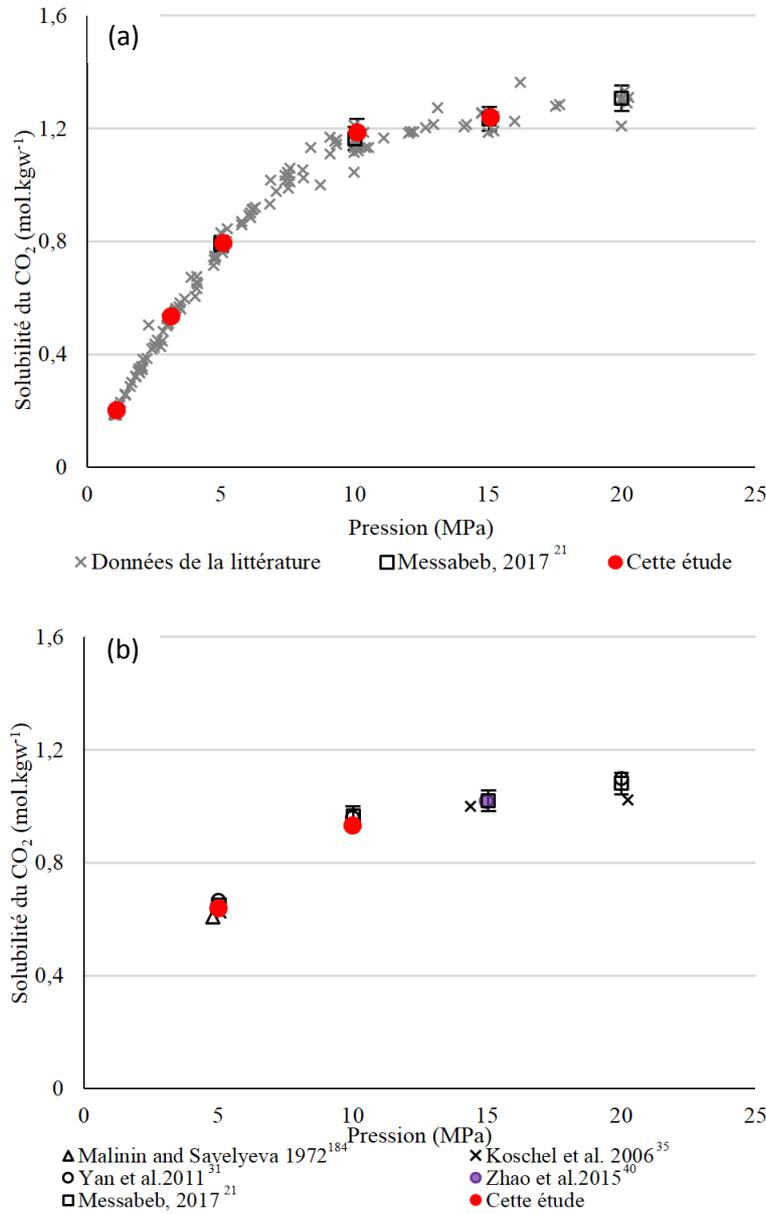
Système	Température (°C)	Pression (MPa)	m(CO <sub>2</sub> ) (mol.kgw <sup>-1</sup> )	Ecart type (mol.kgw <sup>-1</sup> )
CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	50	1,09	0,2010	0,0027
		3,15	0,5339	0,0055
		5,10	0,7942	0,0045
		10,10	1,1857	0,0498
		15,10	1,2411	0,0107
CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-NaCl à 1 mol.kgw <sup>-1</sup>	50	5,00	0,6387	0,0159
		10,00	0,9310	0,0179

Ces résultats ont été comparés aux valeurs disponibles dans la littérature, comme l'illustrent les Figures 3-1 (a) et (b). Ces figures permettent de mettre en évidence la bonne adéquation entre les valeurs expérimentales obtenues et les données disponibles dans la littérature.

Une attention particulière a été portée sur la comparaison des résultats de ce travail avec ceux de Messabeh.<sup>21</sup> En effet, pour ces deux études, le même appareillage a été utilisé et la même méthode de détermination de la solubilité du CO<sub>2</sub> en phase aqueuse a été mise en place. Les écarts observés entre ces deux études pour les systèmes CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl à 1 mol.kgw<sup>-1</sup> à 50°C sont présentés sur les Figures 3-1 (a) et (b).

Sur les graphiques, on voit que les données sont très proches et que les barres d'erreur se recourent. Cette observation est confirmée par les pourcentages d'écart donnés dans le Tableau 3-2. En effet, le pourcentage d'écart est généralement très faible. Le maximum d'écart observé est de 3,7 % pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl à 1 mol.kgw<sup>-1</sup> à 50°C et 10 MPa.

Comme attendu, on observe également que l'augmentation de la pression conduit à l'augmentation de la solubilité du CO<sub>2</sub> en solution aqueuse et l'ajout de sel provoque une diminution de la solubilité. A cette température, pour 5 et 10 MPa, le salting-out-effect engendré par l'ajout d'1 mol.kgw<sup>-1</sup> de NaCl est estimé à environ 20 %.



**Figure 3-1.** Comparaison des données expérimentales obtenues dans cette étude avec les données disponibles dans la littérature pour (a) le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O à 50°C et (b) le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl à 1 mol.kgw<sup>-1</sup> à 50°C

**Tableau 3-2.** Comparaison entre les données expérimentales obtenues dans cette étude et les données expérimentales obtenues par Messabeb pour les systèmes CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl à 1 mol.kgw<sup>-1</sup> à 50°C

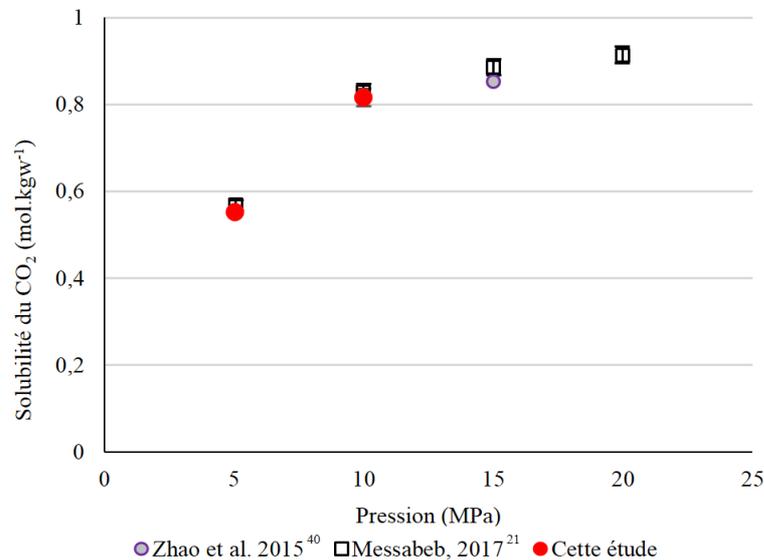
Système	Cette étude		Messabeb, 2017		% écart
	Pression (MPa)	m(CO <sub>2</sub> ) (mol.kgw <sup>-1</sup> )	Pression (MPa)	m(CO <sub>2</sub> ) (mol.kgw <sup>-1</sup> )	
CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	5,1	0,7942	5,01	0,791	0,4
	10,1	1,1857	10,03	1,164	1,8
	15,01	1,2411	15,04	1,234	0,6
CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-NaCl à 1 mol.kgw <sup>-1</sup>	5	0,6387	5,03	0,65	1,8
	10	0,9310	10,02	0,965	3,7

Toutes ces observations réalisées sur les systèmes bien décrits que sont CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl à 1 mol.kgw<sup>-1</sup> à 50°C permettent d'une part de valider le protocole expérimental mis en place pour l'utilisation du pilote destiné à la caractérisation des équilibres gaz/liquide. D'autre part, la détermination de la solubilité par la méthode de titration pH-métrique est également validée. Cette validation a été réalisée à basse et haute pression sur une gamme s'étendant de 1 à 15 MPa.

Lorsque le système étudié comprend des ions calcium, un précipité de carbonate de calcium se forme lors de la prise de l'échantillon, comme nous l'avons vu dans la partie I.2.2 du Chapitre 2. La dissolution de ce précipité lors de l'ajout d'acide pendant la titration provoque une instabilité au niveau de la mesure du pH lors de la titration. La détection de l'équivalence est donc réalisée par mesure de la conductivité de la solution couplée aux mesures de pH.

Pour valider la méthode de titration par mesure de la conductivité de la solution, le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub> à 1 mol.kgw<sup>-1</sup> a été étudié. Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau 3-3. Elles ont été comparées à celles déjà disponibles dans la littérature, comme nous pouvons le voir sur la Figure 3-2. A cette température et 5 et 10 MPa, seules les données de Messabeb<sup>21</sup> sont disponibles. Les données de solubilité de cet auteur ont été réalisées sur le même pilote expérimental que cette étude avec la même technique d'analyse. Les écarts, présentés dans le Tableau 3-3 sont très faibles, inférieurs à 2,8 %. Le très bon accord entre les données mesurées et celles existantes permet de valider la méthode d'analyse par mesure de conductivité pour des pressions de 5 et 10 MPa.

On notera également que le salting-out-effect provoqué par l'ajout d' $1 \text{ mol.kgw}^{-1}$  de  $\text{CaCl}_2$  est d'environ 30 %, c'est-à-dire plus élevé que pour  $1 \text{ mol.kgw}^{-1}$  de  $\text{NaCl}$  dans les mêmes conditions de température et pression.



**Figure 3-2.** Comparaison des données expérimentales obtenues avec les données disponibles dans la littérature pour le système  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCl}_2$  à  $1 \text{ mol.kgw}^{-1}$  à  $50^\circ\text{C}$

**Tableau 3-3.** Comparaison entre les données expérimentales obtenues dans cette étude et les données expérimentales obtenues par Messabeb pour le système  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCl}_2$  à  $1 \text{ mol.kgw}^{-1}$  à  $50^\circ\text{C}$

Système	Cette étude			Messabeb, 2017		% écart
	Pression (MPa)	m(CO <sub>2</sub> ) (mol.kgw <sup>-1</sup> )	Ecart type (mol.kgw <sup>-1</sup> )	Pression (MPa)	m(CO <sub>2</sub> ) (mol.kgw <sup>-1</sup> )	
<b>CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub> à 1 mol.kgw<sup>-1</sup></b>	5,03	0,5525	0,0026	5,07	0,568	2,8
	10,00	0,8154	0,0200	10	0,829	1,7

Afin de valider cette méthode expérimentale à basse pression des mesures ont été réalisées sur ce système à  $100^\circ\text{C}$  entre 1 et 5 MPa. En effet, c'est à cette température que les données à basse pression sont les plus nombreuses. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3-4 et sur la Figure 3-3.

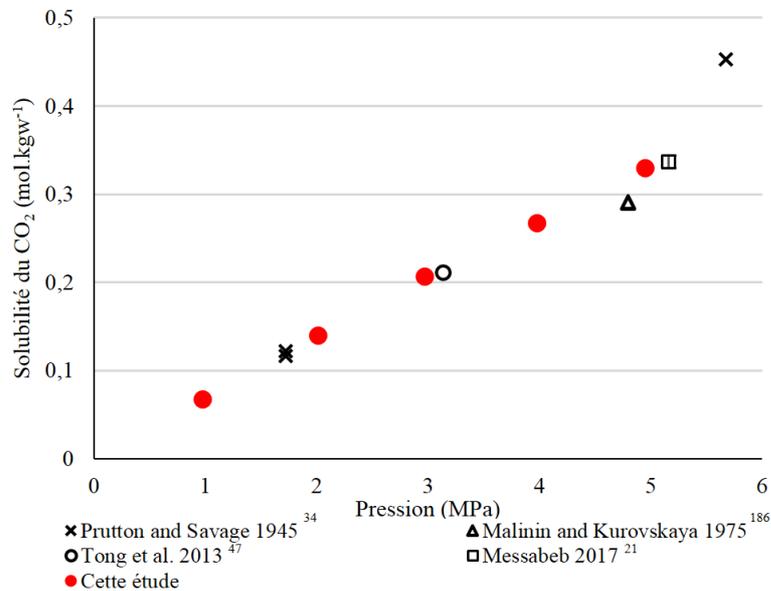
Une excellente concordance entre les valeurs mesurées et celle disponibles dans la littérature est observée sur l'isotherme. Les écarts entre les valeurs de cette étude et celle de Messabeb, 2017<sup>21</sup> ou encore Tong et al.<sup>48</sup> est de l'ordre de 2,4 %. Sur cette figure, on observe néanmoins une déviation avec la valeur reportée par Prutton and Savage<sup>35</sup> à  $100^\circ\text{C}$  et 5 MPa. Ces auteurs avaient déjà reporté des valeurs de solubilité supérieures aux autres dans les mêmes

conditions de température et pression (100°C et 5 MPa) pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O comme nous l'avons remarqué lors de l'étude bibliographique (Chapitre 1, paragraphe I.2.1.1).

Ces observations permettent de valider la méthode de détermination de la solubilité du CO<sub>2</sub> en solution aqueuse salée par titration conductimétrique à basse pression.

**Tableau 3-4.** Résultats expérimentaux obtenus pour la validation du protocole d'utilisation du pilote et de la conductimétrie pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub> à 1 mol.kgw<sup>-1</sup> à 100°C

Système	Température (°C)	Pression (MPa)	m(CO <sub>2</sub> ) (mol.kgw <sup>-1</sup> )	Ecart type (mol.kgw <sup>-1</sup> )
CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CaCl <sub>2</sub> à 1 mol.kgw <sup>-1</sup>	100	0,98	0,0676	0,0018
		2,01	0,1398	0,0019
		2,97	0,2067	0,0032
		3,89	0,2675	0,0041
		4,95	0,3291	0,0024



**Figure 3-3.** Comparaison des données expérimentales obtenues avec les données disponibles dans la littérature pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub> à 1 mol.kgw<sup>-1</sup> à 100°C

## II. Etude de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans les saumures à haute température et haute pression

Après avoir reproduit des premiers points expérimentaux déjà étudiés afin de valider les protocoles d'utilisation du pilote et ceux des méthodes d'analyse, nous avons acquis des données originales de solubilité du CO<sub>2</sub> dans des solutions salées.

### II.1. Etude du système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub>

L'étude bibliographique des données de solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau salée contenant du CaCl<sub>2</sub> avait mis en évidence un manque de données expérimentales aux pressions comprises entre 1 et 5 MPa. Nous avons profité de la validation expérimentale sur le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub> à 1 mol.kgw<sup>-1</sup> et 100°C pour acquérir des données sur ce système à 50 et 150°C entre 1 et 5 MPa. Ces données expérimentales ont été obtenues par la méthode de titration conductimétrique. Les résultats expérimentaux sont répertoriés dans le Tableau 3-5.

**Tableau 3-5.** Résultats expérimentaux obtenus pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub> à 1 mol.kgw<sup>-1</sup>

Système	Température (°C)	Pression (MPa)	m(CO <sub>2</sub> ) (mol.kgw <sup>-1</sup> )	Ecart type (mol.kgw <sup>-1</sup> )
CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CaCl <sub>2</sub> à 1 mol.kgw <sup>-1</sup>	50	1,02	0,1262	0,0028
		1,99	0,2428	0,0019
		3,05	0,3600	0,0092
		4,00	0,4626	0,0106
		5,03	0,5525	0,0026
	150	0,95	0,0340	0,0007
		1,91	0,0917	0,0019
		3,04	0,1526	0,0025
		4,02	0,2039	0,0031
		4,94	0,2527	0,0054

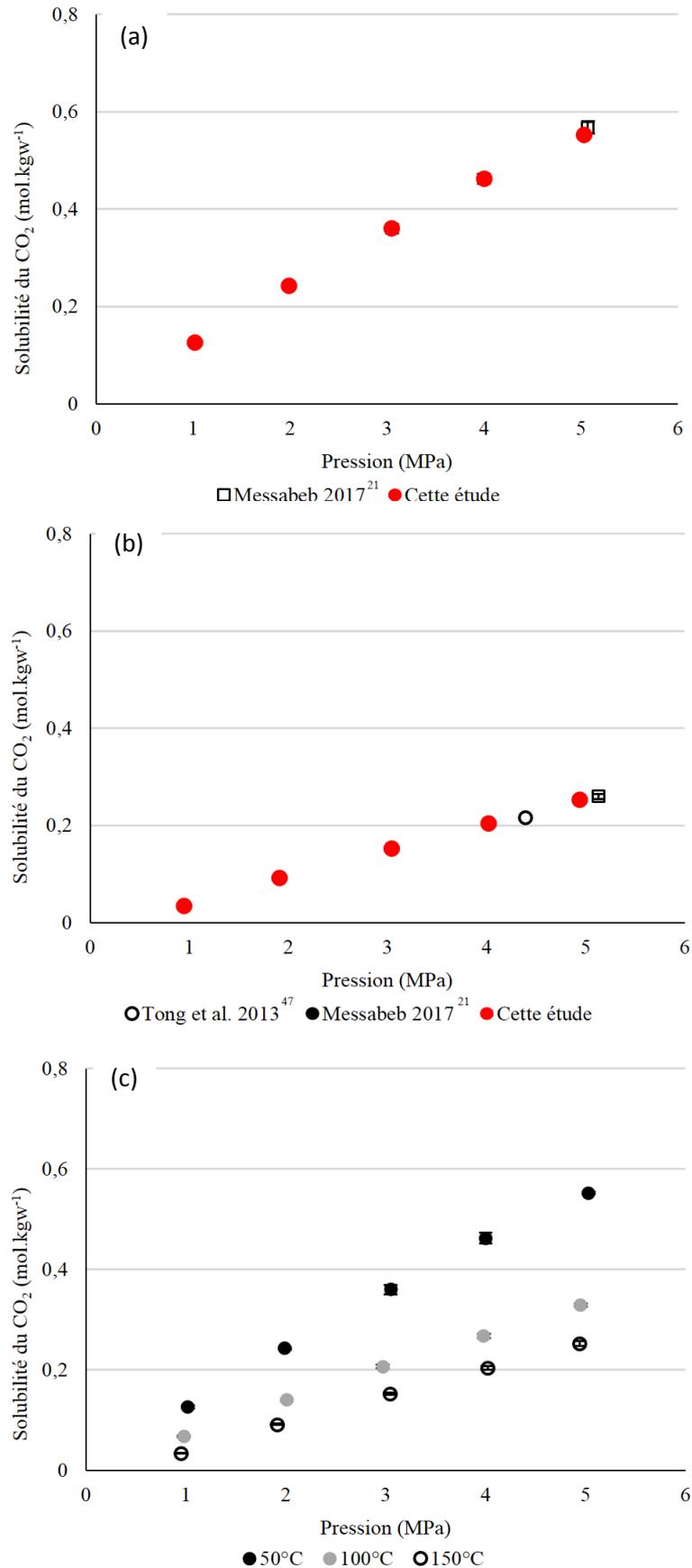
Les Figures 3-4 (a) et (b) présente les deux isothermes respectivement à 50 et 150°C sur lesquelles sont représentées les points de la littérature quand ils sont disponibles.

A 50°C, une seule donnée de la littérature était disponible à 5 MPa. Il s'agit d'une donnée acquise par Messabeb.<sup>21</sup> Grâce à cette étude, cinq nouvelles valeurs sont désormais disponibles à cette température.

A 150°C, cinq nouvelles données ont également été déterminées et permettent de compléter l'isotherme sur laquelle sont déjà présentes deux données obtenues par Messabeb<sup>21</sup> et Tong et al.<sup>48</sup>

La Figure 3-4 (c) présente la comparaison des données de solubilité du CO<sub>2</sub> dans une solution salée contenant 1 mol.kgw<sup>-1</sup> de CaCl<sub>2</sub> mesurées dans cette étude à 50, 100 et 150°C entre 1 et 5 MPa. Sur cette gamme de pression, on peut voir que l'évolution de solubilité avec la pression est linéaire (coefficient de détermination R<sup>2</sup>>0,99). On observe aussi que pour cette gamme de pression et de température, une augmentation de la température mène à la diminution de la solubilité. En effet, à 5 MPa par exemple, la solubilité passe de 0,5525 mol.kgw<sup>-1</sup> à 0,2527 mol.kgw<sup>-1</sup> lorsque la température augmente de 50 à 150°C. Cela représente une diminution de l'ordre de 0,3 mol.kgw<sup>-1</sup>. Il faut noter que cette diminution est moins importante à basse pression. En effet, à 1 MPa, la solubilité passe de 0,1262 à 0,0340 mol.kgw<sup>-1</sup> lorsque la température augmente de 50 à 150°C, soit une baisse de près de 0,1 mol.kgw<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub> dissous.

On remarque également ici qu'une augmentation de la pression permet d'augmenter la solubilité du CO<sub>2</sub> en phase aqueuse. A 50°C, la solubilité passe de 0,1262 à 0,5525 mol.kgw<sup>-1</sup> lorsque la pression augmente de 1 à 5 MPa. Cette augmentation de pression permet donc de solubiliser près de 0,43 mol.kgw<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub> en plus à 5 MPa qu'à 1 MPa. A haute température, l'augmentation de la solubilité est moins importante. Par exemple, à 150°C, la solubilité du CO<sub>2</sub> passe de 0,034 à 0,2527 mol.kgw<sup>-1</sup>, c'est-à-dire que pour la même augmentation de pression, seulement 0,22 mol.kgw<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub> supplémentaires sont solubilisés.



**Figure 3-4.** Résultats des valeurs de solubilité du CO<sub>2</sub> mesurées dans l'eau contenant 1 mol.kgw<sup>-1</sup> de CaCl<sub>2</sub> comparées avec les données de la littérature entre 1 et 5 MPa à 50°C (a) et 150°C (b) et comparaison données obtenues à 50, 100 et 150°C entre 1 et 5 MPa (c)

## II.2. Etude du système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaSO<sub>4</sub>

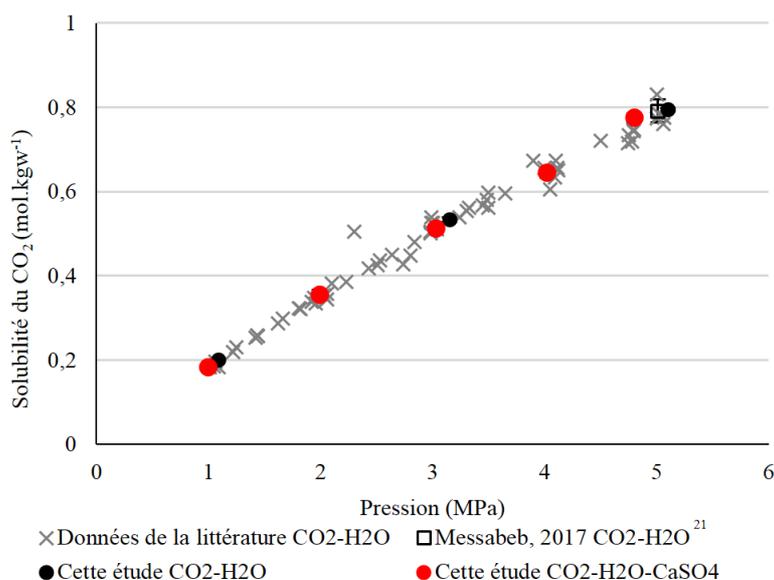
La présence de certains sels, notamment sulfatés comme le CaSO<sub>4</sub> ou le BaSO<sub>4</sub>, dans les eaux géothermales peut engendrer des problèmes au niveau des installations. En effet, ces sels sont très faiblement solubles et des réactions de précipitation ont lieu dans certaines conditions, ce qui participe à l'encrassement des installations par exemple.

Dans la littérature, aucune donnée de solubilité sur le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaSO<sub>4</sub> n'a été répertoriée. Une partie de ce travail de thèse s'est portée sur cette problématique. Le but était d'observer si la présence de ce sel à faible concentration avait un impact sur la solubilité du CO<sub>2</sub>. Dans leur étude, Li et Duan<sup>45</sup> expliquent que compte tenu de la très faible solubilité de ce sel dans l'eau pure, son influence sera infime. Néanmoins, jusqu'alors, aucune étude expérimentale n'a permis de vérifier cette affirmation.

Dans les eaux du Fossé Rhéna, la concentration en ions sulfate est de l'ordre de 1 mmol.L<sup>-1</sup>. Dans cette étude, la concentration du sel a été fixée à 3,6 mmol.kgw<sup>-1</sup> pour être plus élevée que les valeurs rencontrées dans les eaux caractéristiques du Fossé Rhéna et rester toutefois en deçà de la saturation (16,62 mmol.kgw<sup>-1</sup> à 25°C et 1 MPa). La solubilité du CO<sub>2</sub> a été mesurée à 50°C entre 1 et 5 MPa. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 3-6 et sont comparés sur la Figure 3-5 aux données obtenues et à celles de la littérature disponibles pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O afin d'observer l'impact de ce sel sur la solubilité du CO<sub>2</sub>.

**Tableau 3-6.** Résultats expérimentaux obtenus pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaSO<sub>4</sub> à 3,6 mmol.kgw<sup>-1</sup> à 50°C entre 1 et 5 MPa

Système	Température (K)	Pression (MPa)	m(CO <sub>2</sub> )	Ecart type
			(mol.kgw <sup>-1</sup> )	(mol.kgw <sup>-1</sup> )
CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CaSO <sub>4</sub> à 3,6 mmol.kgw <sup>-1</sup>	323	1,00	0,183	0,003
		1,99	0,355	0,013
		3,03	0,512	0,010
		4,00	0,645	0,011
		5,03	0,775	0,011



**Figure 3-5.** Comparaison des données expérimentales obtenues pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaSO<sub>4</sub> à 3,6 mmol.kgw<sup>-1</sup> avec les données expérimentales mesurées et celles disponibles dans la littérature pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O à 50°C entre 1 et 5 MPa

Pour pouvoir comparer les valeurs obtenues, il est préférable de faire une comparaison strictement à la même pression. Or, dans cette étude, les données expérimentales pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaSO<sub>4</sub> ont été acquises à des pressions légèrement différentes. Nous avons donc interpolé les données pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaSO<sub>4</sub> aux pressions de mesures du système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Les résultats de l'interpolation ainsi que les écarts entre les deux systèmes sont présentés dans le Tableau 3-7. L'écart maximal observé est de 3,2 %. La comparaison de ces nouvelles données acquises avec celles mesurées pour le CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O montre que la présence du sel à cette concentration n'a pas d'influence sur la solubilité du dioxyde de carbone. Cette observation confirme par l'expérience l'hypothèse formulée par Li et Duan.<sup>45</sup>

**Tableau 3-7.** Comparaison des données interpolées pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaSO<sub>4</sub> à 3,6 mmol.kgw<sup>-1</sup> avec les données expérimentales de cette étude pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O à 50°C

Cette étude CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CaSO <sub>4</sub> <u>interpolé</u>		Cette étude CO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O <u>mesuré</u>		% écart
Pression (MPa)	m(CO <sub>2</sub> ) (mol.kgw <sup>-1</sup> )	Pression (MPa)	m(CO <sub>2</sub> ) (mol.kgw <sup>-1</sup> )	
1,09	0,2065	1,09	0,2009	2,7
3,15	0,5219	3,15	0,5339	2,3
5,1	0,8204	5,1	0,7942	3,2

### II.3. Etude du système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-mélange de sel

Le principal objectif du projet CARPHYMCHEAU est d'améliorer la connaissance des échangeurs en géothermie. Pour cela, nous l'avons vu, il est important de bien connaître les systèmes d'étude et de pouvoir décrire correctement le comportement thermodynamique des fluides géothermaux. L'acquisition de données expérimentales est donc nécessaire.

Les eaux du Fossé Rhénan sont majoritairement constituées de NaCl, CaCl<sub>2</sub> et KCl. La composition est la suivante : 1,2 mol.kgw<sup>-1</sup> de NaCl, 0,2 mol.kgw<sup>-1</sup> de CaCl<sub>2</sub> et 0,1 mol.kgw<sup>-1</sup> de KCl.

L'étude bibliographique a montré que, malgré l'existence de certaines données de solubilité du CO<sub>2</sub> dans des eaux salées avec du Na-Ca-(K)-Cl, aucune valeur n'est disponible pour les concentrations des eaux du Fossé Rhénan et sur les gammes de pression et température d'étude. En effet, tout d'abord, peu d'études sur la solubilité du CO<sub>2</sub> dans les mélanges salés ont été réalisées. De plus, elles sont généralement relatives à des cas particuliers avec des compositions très spécifiques.

Dans cette partie, nous avons mesuré la solubilité du dioxyde de carbone dans des solutions synthétiques dont la composition a été choisie pour simuler les eaux caractéristiques du Fossé Rhénan. Deux systèmes ont été étudiés :

- NaCl à 1,2 mol.kgw<sup>-1</sup> + CaCl<sub>2</sub> à 0,2 mol.kgw<sup>-1</sup>
- NaCl à 1,2 mol.kgw<sup>-1</sup> + CaCl<sub>2</sub> à 0,2 mol.kgw<sup>-1</sup> + KCl à 0,1 mol.kgw<sup>-1</sup>

Chacun des systèmes a été étudié à trois températures différentes 50, 100 et 150°C et huit pressions comprises entre 1 et 20 MPa.

Les mesures ont été réalisées sur le pilote expérimental dédié à la caractérisation des équilibres gaz/liquide. Les valeurs de solubilité ont été déterminées par titration conductimétrique couplée aux mesures de pH. A l'issue des manipulations, 48 nouvelles données de solubilité du dioxyde de carbone dans des mélanges salés ont été acquises.

Les résultats de cette étude sont ici présentés sous la forme d'un article scientifique publié dans *Journal of Chemical and Engineering Data* en avril 2019.<sup>118</sup>

Poulain M., Messabeb H., Lach A., Contamine F., Cézac P., Serin J-P., Dupin J-C, Martinez H. Experimental Measurements of Carbon Dioxide Solubility in Na-Ca-K-Cl Solutions at High Temperatures and Pressures up to 20 MPa. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 64, 2497-2503, **2019**

# Experimental Measurements of Carbon Dioxide Solubility in Na–Ca–K–Cl Solutions at High Temperatures and Pressures up to 20 MPa

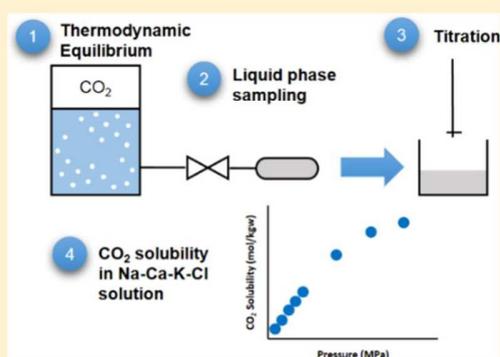
Marie Poulain,<sup>†,‡</sup> Hamdi Messabeb,<sup>†</sup> Adeline Lach,<sup>§</sup> François Contamine,<sup>†</sup> Pierre Cézac,<sup>\*,†</sup> Jean-Paul Serin,<sup>†</sup> Jean-Charles Dupin,<sup>‡</sup> and Hervé Martinez<sup>‡</sup>

<sup>†</sup>Univ Pau & Pays Adour/ E2S UPPA, Laboratoire de Thermique, Energetique et Procédés-IPRA, EA1932, 64000 Pau, France

<sup>‡</sup>Univ Pau & Pays Adour/E2S UPPA, IPREM—CNRS, UMR 5234, 64000 Pau, France

<sup>§</sup>BRGM, 3 Avenue Claude Guillemin, 45060 Orléans, France

**ABSTRACT:** Experimental CO<sub>2</sub> solubility data in brine at high pressures and high temperatures are needed in different technologies such as carbon dioxide storage or geothermal process. A lot of data have been acquired in single-salt solutions, whereas data for mixed-salt solutions remain scarce. In this study, new carbon dioxide solubility data in salt solutions have been measured. Two synthetic brines have been studied at 323, 373, and 423 K from 1 to 20 MPa. The brine 1 is composed of a mixture of NaCl and CaCl<sub>2</sub> and the brine 2 is made from a mixture of NaCl, CaCl<sub>2</sub>, and KCl. Measurements have been carried out by conductimetric titration. In this study, 6 isotherms presenting 48 new solubility data have been reported. These results have been obtained in an original range of temperature, pressure, and salinity. In these conditions of temperature and pressure, we verified that an increase of the temperature or the salinity involves a decrease of the CO<sub>2</sub> solubility. On the other hand, an increase of the pressure implies an increase of the CO<sub>2</sub> solubility. Then, the obtained results were compared with the values calculated using PhreeSCALE and PSUCO2 models. The comparison between experimental and calculated values revealed a good agreement.



## INTRODUCTION

Geothermal energy is the exploitation of the heat provided by the earth. There is a growing interest for this renewable energy. In the case of France, a ministerial decree dated of April 2016 plans to multiply by 4 the heat production, thanks to geothermal energy by 2023.<sup>1</sup> For few years, several projects have been carried out more precisely in the Upper Rhine Graben.<sup>2</sup> It is essential to have good knowledge of the fluid behavior to better design the equipment to reduce the installation costs. It is also important to prevent the installation from corrosion. The choice of appropriate material remains complicated due to the composition of water (brine), the levels of both temperatures and pressures, and the presence of carbon dioxide dissolved. Indeed, carbon dioxide is the main acid gas present in the Upper Rhine Graben, and its solubility is dependent on the temperature, pressure, and composition of the brine. Consequently, models allowing an estimation of carbon dioxide solubility in brines are required. Several models have been previously developed that can calculate CO<sub>2</sub> solubility in the brines.<sup>3–8</sup> All model parameters are fitted from the experimental data. Experimental measurements of carbon dioxide solubility in the brines are therefore essential.

Due to the recent investigations on carbon storage, much data of carbon dioxide solubility in pure water<sup>9–16</sup> and single-salt solutions (NaCl,<sup>12,15–19</sup> CaCl<sub>2</sub>,<sup>13,20–22</sup> KCl,<sup>12,21,23</sup> etc.)

have been acquired in large range of temperatures, pressures, and molalities. Nevertheless, data for multiple-salt solutions remain scarce.<sup>6,11,13,24–28</sup> The composition of the Upper Rhine Graben water is provided by Sanjuan et al. It is classified as Na–Ca–Cl type with a total dissolved solids (TDS) of approximately 90 g/L. The brine also contains potassium cation in smaller quantity.<sup>2</sup>

The aim of this work is to acquire new experimental measurements of carbon dioxide solubility in mixed-salt solutions of composition close to those encountered in the Upper Rhine Graben at 323, 373, and 423 K and pressures from 1 up to 20 MPa.

## LITERATURE REVIEW

Carbon dioxide solubility has been widely studied in single-salt solutions at different temperatures, pressures, and molalities.<sup>12,13,15–23</sup> On the other hand, studies related to the measurement of CO<sub>2</sub> solubility in Na–Ca–K–Cl solutions are scarce. Few experimental studies investigated the CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O–NaCl–CaCl<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O–NaCl–CaCl<sub>2</sub>–KCl systems in the range of temperature from 323 to 423 K with pressure up

Received: January 10, 2019

Accepted: March 26, 2019

Published: April 9, 2019

to 20 MPa and a TDS of around 90 g/L.<sup>6,11,25</sup> Compositions and operating conditions of those investigations are presented in Table 1.

In 2004, Li et al.<sup>25</sup> measured the solubility of CO<sub>2</sub> in the Weyburn formation at 332 K between 1.76 and 20.87 MPa. This formation water has a complex composition, but the main species are sodium ion Na<sup>+</sup> at 1.2 mol/kgw, calcium ion Ca<sup>2+</sup> at 0.05 mol/kgw, and chloride ion Cl<sup>-</sup> at 1.4 mol/kgw.

Another study published in 2011 by Liu et al.<sup>11</sup> presented the results of CO<sub>2</sub> measurements in solutions containing (NaCl + CaCl<sub>2</sub>) and (NaCl + CaCl<sub>2</sub> + KCl). For the system CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub>, results were obtained at 318 K and at pressures from 2.46 to 16.02 MPa. The concentrations of NaCl and CaCl<sub>2</sub> in the mixture were, respectively, 0.95 and 0.5 mol/kgw. Concerning the second system CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub>-KCl, data have been acquired at three temperatures from 308 to 328 K and pressures up to 15 MPa. Three systems of three different compositions have been studied.

More recently, Zhao et al.<sup>26</sup> acquired new solubility data of CO<sub>2</sub> in two synthetic brines between 323 and 423 K at pressures from 10 to 17.5 MPa. The first synthetic brine is a mixture of a lot of salts, but mainly NaCl and CaCl<sub>2</sub> at 1.1 and 0.14 mol/kgw. The second synthetic brine is only composed of NaCl at 1.06 and CaCl<sub>2</sub> at 0.22 mol/kgw. These solubility data obtained from synthetic water have been compared to the data obtained in the natural water of Mt Simon. This brine is mainly constituted of 0.96 mol/kgw NaCl and 0.16 mol/kgw CaCl<sub>2</sub>. The measurements were achieved at 328 K between 5 and 20 MPa.

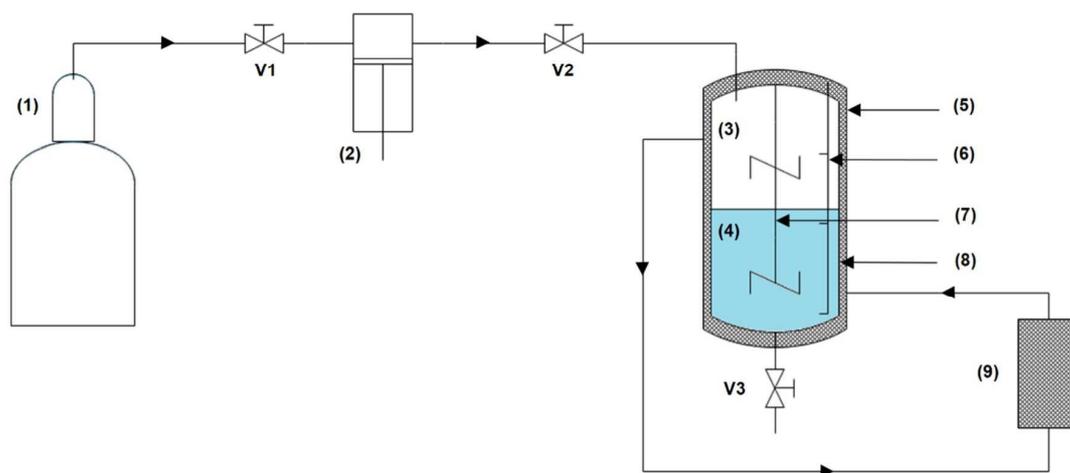
## MATERIALS AND METHODS

**Chemicals.** Air liquid provides carbon dioxide (CAS no. 124-38-9) at 99.7% purity. Pure water (resistivity of 18.2 MΩ cm) is obtained by a Smart2Pure system. The sodium chloride salt (NaCl, 99%, CAS no. 7647-14-5), the calcium chloride salt (CaCl<sub>2</sub>, 96%, CAS no. 10043-52-4), and the potassium chloride salt (KCl, 99%, CAS no. 7447-40-7) are provided by Acros Organics. The solution of sodium hydroxide used for the sampling step is prepared from a 46/51% wt solution of NaOH provided by ThermoFisher. Hydrochloric acid (CAS no. 7647-01-0) 0.1 mol/L ± 0.2% from VWR is used as the titrant agent.

**Apparatus.** The experimental apparatus used to obtain the thermodynamic equilibrium is displayed in Figure 1. It is composed of a Hastelloy C-276 autoclave of 1000 cm<sup>3</sup>, which can operate from 293.15 to 423.15 K and at maximum pressure of 20 MPa. The temperature of the cell is controlled and regulated by a thermostated bath (Lauda Proline RP 845 C). The circulation of a heat carrier fluid through the double jacket allowed to control the temperature of the cell. The temperature is measured by three platinum probes (PT100) located at three different places in the cell (gaseous phase, interface gas/liquid, and aqueous phase). The accuracy of the temperature probes is ±0.1 K. Carbon dioxide is loaded into the reactor by a thermostated volumetric pump (Top Industrie PMHP 200-200). Valve 2 is located between the pump and the cell and allows the pressure compensation during the sampling process. The pressure is measured by a pressure transducer (PA 33X) provided by Keller at an accuracy of ±0.15% of the full scale. The stirring of the gaseous phase is assured by a four-blade impeller. The stirring of the liquid phase carried out by a Rushton turbine. The device is protected by two rupture disks.

Table 1. Operating Conditions and Brine Composition of the Previous Studies and This Study for the Measurements of CO<sub>2</sub> Solubility in Na-Ca-K-Cl Salt Solutions

authors	year	T (K)	P (MPa)	number of data	studied brine	composition of water (mol/kgw)									
						Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Si <sup>2+</sup>	Br <sup>-</sup>	S <sup>2-</sup>	
Li et al. <sup>25</sup>	2004	332	1.76–20.87	6	Weyburn (formation brine)	1.212	0.047	0.011	0.022	1.420	0.038				
Liu et al. <sup>11</sup>	2011	318	2.46–16.02	8	synthetic brine	0.95	0.5			1.45					
		308–328	2.06–15.85	24	synthetic brine	0.3	0.158	0.235		0.693					
		308–328	2.37–15.68	24	synthetic brine	0.633	0.367	0.497		1.497					
		308–328	2.06–15.85	24	synthetic brine	0.952	0.501	0.746		2.199					
Zhao et al. <sup>26</sup>	2015	323–423	10–17.5	12	PR1 (synthetic brine)	1.097	0.137	0.019	0.054	1.465	0.017	0.002	0.004		
		323–423	10–17.5	12	PR2 (synthetic brine)	1.060	0.217			1.495					
		328	5.05–20.07	4	Mt Simon (formation brine)	0.96	0.162	0.017	0.049	1.364	0.015	0.002	0.003	0.017	
this study	2018	323–423	1–20	24	brine 1 (synthetic brine)	1.2	0.2			1.6					
		323–423	1–20	24	brine 2 (synthetic brine)	1.2	0.2	0.1		1.7					

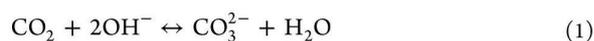


**Figure 1.** Scheme of the experimental device. (1) CO<sub>2</sub> bottle; (2) thermostated volumetric pump; (3) gas phase; (4) brine; (5) autoclave in Hastelloy C-276; (6) temperature probes; (7) stirrer; (8) double jacket; and (9) thermostated bath.

Weights less than 210 g are measured with an electronic balance from Denver Instrument (TP-214) with an accuracy of  $\pm 0.1$  mg. For the higher weights, a balance from Denver Instrument (MXX-2001) with an accuracy of  $\pm 0.1$  g is used.

The titration is realized by an automatic titrator (Titroline 800 from SI Analytics) using a pH electrode (A 162 2 M DIN ID—SI Analytics) and a conductivity electrode (LF 413T IDS—SI Analytics).

**Operating Procedure.** Before any experimentation, the vacuum is made in the autoclave and lines. Then, the synthetic brine is introduced into the cell. In this study, two synthetic brines were prepared. Their composition were chosen from the Upper Rhine Graben brine composition. The composition of the brines are given in Table 1. The brines are prepared by dissolving the desired quantity of salt in ultrapure water. Once the temperature reached the desired value, the valve between the high-pressure pump and the equilibrium cell is opened to load carbon dioxide (V2 on Figure 1). A heavy stirring (800 rpm) improves the carbon dioxide dissolution in the aqueous phase to reach an equilibrium faster. The sampling process consists in connecting a syringe of NaOH to the cell and withdrawing a sample of liquid phase. This trapping method is realized at atmospheric pressure. When the sample is withdrawn of the equilibrium at high pressure, a flash occurs in the syringe leading in two phases (gaseous rich in carbon dioxide and aqueous). The CO<sub>2</sub> in the gas phase is redissolved in the aqueous phase by homogenization. A reaction, presented in eq 1, between CO<sub>2</sub> dissolved and hydroxide ions occurs to form carbonate ions CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, which immediately react with calcium ions to precipitate calcium carbonate CaCO<sub>3</sub> as shown in eq 2.

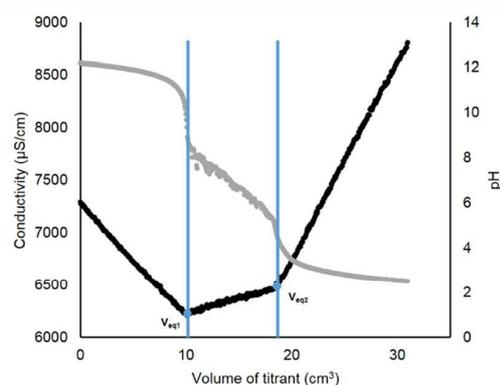


At the end of the sampling process, a mixture of liquid and solid phases is present in the syringe. The content of the syringe is then analyzed.

**Analysis.** The measurements of carbon dioxide solubility in brine are realized by a conductimetric titration coupled with pH measurements. This method was developed in a previous

work.<sup>22</sup> A 0.1 mol/L of hydrochloric acid solution is used as a titrant.

Two equivalent volumes are identified by the changes of slopes on the conductivity curve presented in Figure 2. This



**Figure 2.** Conductivity (black curve) and pH (gray curve) graphs obtained from titration.

curve is composed of three parts, highlighting the evolution of the system during the titration. The pH curve is not used for the determination of the equivalent point due to the instability of the pH during the dissociation of the precipitate. Nevertheless, it is useful to confirm the reliability of the conductimetric titration, verifying that the two end points occur at the good pH value.

The first part characterized by a decrease of conductivity corresponds to the neutralization of the excess of soda in the sample according to eq 3. The first equivalent point is encountered at the end of this step, where the pH value is around 9.



Then, the addition of acid titrant leads to the dissociation of the carbonate precipitate. This is indicated by the second part of the graph, where the conductivity of the solution slightly increases. The second end point is reached when the precipitate is totally dissociated following the reaction of eq 4 and occurs at pH of around 4.

Table 2. Experimental CO<sub>2</sub> Solubility Measured in the Synthetic Brines

T/K <sup>a</sup>	brine 1			brine 2		
	P/MPa <sup>a</sup>	m(CO <sub>2</sub> ) mol/kgw	error (mol/kgw) <sup>b</sup>	P/MPa	m(CO <sub>2</sub> ) mol/kgw	error (mol/kgw) <sup>b</sup>
323	1.01	0.1342	0.0018	1.00	0.1305	0.0069
	2.01	0.2570	0.0038	2.01	0.2667	0.0032
	3.03	0.3773	0.0093	3.01	0.3758	0.0099
	4.02	0.4905	0.0097	3.99	0.5003	0.0155
	4.98	0.5783	0.0173	5.00	0.5865	0.0100
	9.92	0.8800	0.0292	10.02	0.8630	0.0317
	15.03	0.9591	0.0093	15.03	0.9057	0.0122
	19.93	1.0061	0.0093	19.97	0.9851	0.0197
	373	1.05	0.0740	0.0049	1.03	0.0696
2.01		0.1420	0.0009	2.05	0.1511	0.0008
3.02		0.2172	0.0028	3.02	0.2156	0.0016
4.02		0.2801	0.0061	4.04	0.2840	0.0051
5.09		0.3549	0.0071	5.09	0.3523	0.0097
10.04		0.6281	0.0118	10.09	0.6036	0.0164
15.10		0.8023	0.0113	15.09	0.7739	0.0301
19.91		0.8710	0.0238	19.91	0.8640	0.0209
423		1.04	0.0370	0.0018	1.04	0.0372
	1.94	0.0925	0.0012	2.00	0.0966	0.0020
	3.04	0.1566	0.0063	3.01	0.1595	0.0026
	4.09	0.2287	0.0057	4.05	0.2199	0.0036
	5.09	0.2820	0.0046	5.12	0.2804	0.0048
	10.08	0.5250	0.0100	10.08	0.5204	0.0206
	15.12	0.7208	0.0210	15.02	0.7152	0.0168
	19.91	0.8694	0.0140	19.92	0.8517	0.0136

<sup>a</sup>Standard uncertainties are  $u(T) = 0.06$  K and  $u(P) = 0.03$  MPa. <sup>b</sup>Estimated from eq 6.

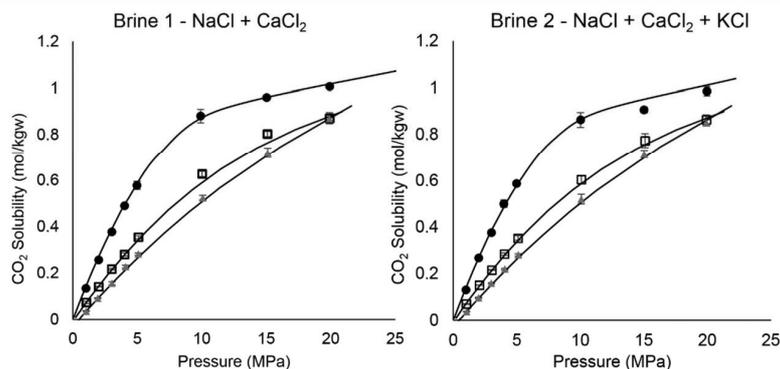
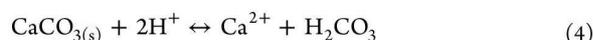


Figure 3. Experimental CO<sub>2</sub> solubility measurements obtained in this study in the two synthetic brines at 323 (●), 373 (□), and 423 K (silver triangle up solid) and up to 20 MPa.



The third part of the conductivity curve shows a clear increase. It is due to the addition of excess acid in the solution.

By knowing these two equivalent volumes, the amount of carbon dioxide in the aqueous phase can be determined with eq 5.

$$n_{\text{CO}_2} = n_{\text{CO}_3^{2-}} = n_{\text{CaCO}_3} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot (V_{\text{eq2}} - V_{\text{eq1}})}{2} \quad (5)$$

At each condition of temperature and pressure, five samples were withdrawn. The carbon dioxide solubility results from the average of these five measurements.

The uncertainty of each point is determined with a standard deviation. This is a statistic error that measures the deviation of each measurement compared to the average considering that

the values represent only part of the population. It is calculated with eq 6, where  $x$  is the solubility measurement of a given experiment,  $\bar{x}$  is the average of all measurements realized, and  $n$  is the number of experiments.

$$\text{error} = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (6)$$

## RESULTS AND DISCUSSION

**Experimental Solubility Data.** In the present work, the carbon dioxide solubility was measured in two brines at three different temperatures 323, 373, and 423 K and from 1 to 20 MPa. The composition of the Upper Rhine Graben water considered as the reference has been reported by Sanjuan et al.<sup>2</sup> The two synthetic brines prepared are composed of the

main species ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ , and  $\text{Cl}^-$ ) present in the formation water. The brine 1 is a mixture of  $\text{NaCl}$  and  $\text{CaCl}_2$ , respectively, at 1.2 and 0.2 mol/kgw. The second brine is composed of  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ , and  $\text{KCl}$  at 1.2, 0.2, and 0.1 mol/kgw, respectively. These compositions are reported in Table 1.

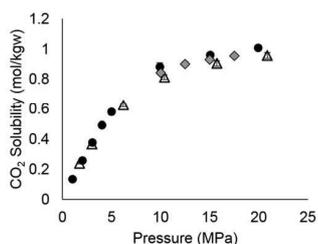
The solubility data of carbon dioxide in these brines are listed in Table 2 and the isotherms are presented in Figure 3.

The results show the decrease of carbon dioxide solubility with the increase of temperature. At a given pressure, for example, around 5 MPa, the solubility decreases from 0.5783 to 0.2820 mol/kgw between 323 and 423 K. It represents a diminution of approximately 51% of the solubility. Nevertheless, we can observe a dimming of this effect at higher pressure, especially when it exceeds 10 MPa. Indeed, at 20 MPa, the solubility drops from 1.0061 to 0.8694 mol/kgw between 323 and 423 K, i.e., the solubility is reduced of 14%.

An increase of pressure leads to a better solubilization of carbon dioxide in the aqueous phase. For instance, at 323 K, the solubility of  $\text{CO}_2$  in the brine 1 increases from 0.1342 to 0.8800 mol/kgw when the pressure rises from 1.01 to 9.92 MPa. It means that the solubility is multiplied by 6.6 when the pressure goes up by 10 MPa. However, this increase of  $\text{CO}_2$  solubility with the pressure is attenuated when it exceeds 10 MPa. Indeed, the values of  $\text{CO}_2$  solubility vary from 0.8800 mol/kgw at 9.92 MPa to 1.0061 mol/kgw at 19.93 MPa. The factor of solubility increase is reduced to 1.1 for a rise of pressure to 10 MPa.

The carbon dioxide solubility diminishes with the increase of the concentration of salts in the solution. In fact, in the brine 1, the  $\text{CO}_2$  solubility is higher than that in the brine 2, since the latter has the same concentration of  $\text{NaCl}$  and  $\text{CaCl}_2$  salts as the former but also contains  $\text{KCl}$  at 0.1 mol/kgw. Nevertheless, this decrease in solubility is very low in this study due the small amount of potassium chloride added in the second synthetic brine.

These obtained results cannot be directly compared to the literature because of the difference of the operating conditions of temperature or water composition. Nevertheless, we can observe trends in Figure 4. For instance, around 323 K, the



**Figure 4.** Observed trends between this study with the brine 1 (●) at 323 K and the previous studies of Li et al. (Δ) at 332 K and Zhao et al. with PR1 synthetic brine (silver tilted square solid) at 323 K.

solubility values obtained by Li et al. are slightly lower than the results of this study. This observation is consistent, since the temperature of the study of Li et al. is higher (332 K) than that of this study. Moreover, the complex composition of the Weyburn formation with a lot of salts also participate in reducing the  $\text{CO}_2$  solubility.<sup>25</sup>

Furthermore, we can notice that data acquired by Zhao et al. are also inferior to our data. This trend could be explained by the more complex composition of the brine of Zhao et al.<sup>26</sup>

Higher is the concentration of salts, lower is the carbon dioxide solubility.

**Comparison between Our Experimental Data and Calculated Values.** The experimental data obtained in this study were compared with the values obtained using PhreeSCALE.<sup>29,30</sup> Developments of PhreeSCALE is based on PHREEQC-V3,<sup>31</sup> which is a geoscience software used to compute, among others, liquid–vapor equilibrium. In these software, the solubility of gas  $\text{CO}_2$  is computed by Appelo et al.<sup>31</sup>

$$m_{\text{CO}_2} = \frac{P_{\text{CO}_2} \phi_{\text{CO}_2}}{\gamma_{\text{CO}_2}} K_{\text{H}} \exp\left(\frac{-V_{\text{m,CO}_2}(P - P_0)}{RT}\right) \frac{m_0}{P_0} \quad (7)$$

$K_{\text{H}}$  is the Henry's constant,  $P$  is the pressure,  $\phi$  is the fugacity coefficient,  $\gamma$  is the activity coefficient,  $V_{\text{m,CO}_2}$  is molar volume of  $\text{CO}_2$ ,  $m$  is the molality,  $R$  is the ideal gas constant, and  $T$  is the temperature. The subscript 0 represents the standard state,  $P_0$  is equal to 1 atm, and  $m_0$  to 1 mol/kg.

The molar of  $\text{CO}_2$ ,  $V_{\text{m,CO}_2}$  is computed using the Helgeson–Kirkham–Flowers models.<sup>32</sup>

The Henry's constant corresponds to the equilibrium of the following reaction



Values of equilibrium constant are provided by Plummer and Busenberg.<sup>33</sup> The fugacity coefficient is computed using the Peng–Robinson equation of state. The activity of the coefficient of  $\text{CO}_2$  is computed using the Pitzer model (equations are implemented in PhreeSCALE). Pitzer model is a semiempirical model used to compute the liquid-phase properties (water activity, activity coefficient, etc.). This model depends on the temperature, the molality of the species, and their interactions. The details of the equations can be found in the article published by Pitzer in 1991.<sup>34</sup>

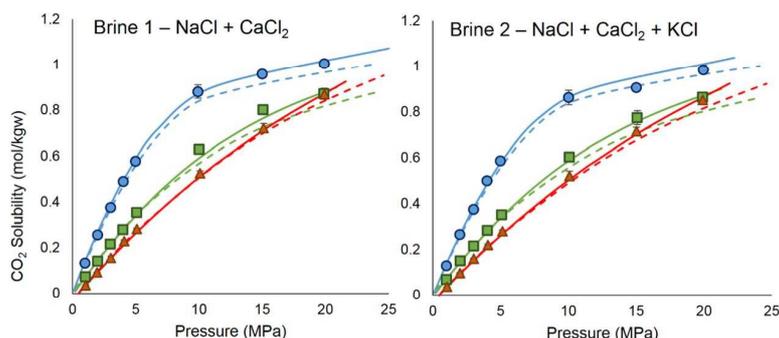
The interactions parameters for the Na–K–Ca–Cl systems are provided by Lach et al.<sup>35</sup> The interaction parameters  $\text{CO}_2\text{-X}$  are those provided by the database Pitzer.dat distributed by PHREEQC-V3. Using the interactions parameters available in the literature, we can compute the solubility of  $\text{CO}_2$  in different brines.

The experimental obtained data were also compared to the PSUCO2 model recently developed by Zhao et al.<sup>6,15,21</sup> This model has been chosen because we already compare our experimental data to those obtained by these authors. Moreover, the PSUCO2 model is available on the Internet.<sup>36</sup>

In Figure 5, we compare the experimental values and the predicted values. The values calculated by PhreeSCALE and PSUCO2 model represent correctly the data obtained. The maximum deviation between the experimental and the calculated values is around 10%.

## CONCLUSIONS

The use of a simple analysis method developed in our previous paper allowed to obtain 48 new solubility points at three different temperatures and up to 20 MPa in two synthetic brines. The first brine was a mixture of  $\text{NaCl}$  and  $\text{CaCl}_2$ , whereas the second one contains  $\text{KCl}$  as well. These new data have been acquired in a novel range of temperature, pressure, and salinity. These experimental data will be useful to test the models and better understand the phase behavior between  $\text{CO}_2$  and salt solutions. From the results, we can conclude that



**Figure 5.** Comparison between experimental data obtained in the two synthetic brines at 323 (●), 373 (■), and 423 K (▲) up to 20 MPa and predicted CO<sub>2</sub> solubility obtained with PhreeSCALE (solid line) and PSUCO2 model (dashed line).

in the range of temperature and pressure of this study (1) an increase in pressure leads to a better dissolution of carbon dioxide in an aqueous salt solution; (2) the CO<sub>2</sub> solubility decreases when the temperature increases; and (3) the increase of the salinity of the brine involves a diminution of the gas solubility in the liquid phase. The obtained results have been compared to the values calculated with PhreeSCALE using the interaction parameters described in a previous paper and the PSUCO2 model. This comparison shows that the calculated values are in good agreement with the experimental data without the need for optimization.

The device and the analysis method will be used for further investigating the liquid–vapor equilibrium. One of the main prospect of this work is to study material corrosion in these environments (high pressure, high temperature, and brines) to determine the most appropriate material for geothermal equipment.

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

\*E-mail: pierre.cezac@univ-pau.fr. Tel: +33559407830.

### ORCID

Marie Poulain: 0000-0002-0318-2239

Hamdi Messabeb: 0000-0002-4317-9616

Adeline Lach: 0000-0001-7651-8242

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by GIS GEODENERGIES (Carpymcheau Project) and Institut Carnot ISIFoR.

## REFERENCES

- (1) Arrêté Du 24 Avril 2016 Relatif Aux Objectifs de Développement Des Énergies Renouvelables.
- (2) Sanjuan, B.; Millot, R.; Innocent, C.; Dezayes, C.; Scheiber, J.; Brach, M. Major Geochemical Characteristics of Geothermal Brines from the Upper Rhine Graben Granitic Basement with Constraints on Temperature and Circulation. *Chem. Geol.* **2016**, *428*, 27–47.
- (3) Duan, Z.; Sun, R.; Zhu, C.; Chou, I.-M. An Improved Model for the Calculation of CO<sub>2</sub> Solubility in Aqueous Solutions Containing Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. *Mar. Chem.* **2006**, *98*, 131–139.
- (4) Spycher, N.; Pruess, K. A Phase-Partitioning Model for CO<sub>2</sub>–Brine Mixtures at Elevated Temperatures and Pressures: Application to CO<sub>2</sub>-Enhanced Geothermal Systems. *Transp. Porous Media* **2010**, *82*, 173–196.
- (5) Springer, R. D.; Wang, Z.; Anderko, A.; Wang, P.; Felmy, A. R. A Thermodynamic Model for Predicting Mineral Reactivity in Super-

critical Carbon Dioxide: I. Phase Behavior of Carbon Dioxide–Water–Chloride Salt Systems across the H<sub>2</sub>O-Rich to the CO<sub>2</sub>-Rich Regions. *Chem. Geol.* **2012**, *322–323*, 151–171.

(6) Zhao, H.; Dilmore, R.; Allen, D. E.; Hedges, S. W.; Soong, Y.; Lvov, S. N. Measurement and Modeling of CO<sub>2</sub> Solubility in Natural and Synthetic Formation Brines for CO<sub>2</sub> Sequestration. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49*, 1972–1980.

(7) Appelo, C. A. J.; Parkhurst, D. L.; Post, V. E. A. Equations for Calculating Hydrogeochemical Reactions of Minerals and Gases Such as CO<sub>2</sub> at High Pressures and Temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2014**, *125*, 49–67.

(8) Zhao, H. *Phase Equilibria in CO<sub>2</sub>-Brine System for CO<sub>2</sub>-Storage*, Pennsylvania State University: Pennsylvania, 2014.

(9) Bamberger, A.; Sieder, G.; Maurer, G. High-Pressure (Vapor+liquid) Equilibrium in Binary Mixtures of (Carbon Dioxide+water or Acetic Acid) at Temperatures from 313 to 353 K. *J. Supercrit. Fluids* **2000**, *17*, 97–110.

(10) Bermejo, M. D.; Martín, A.; Florusse, L. J.; Peters, C. J.; Cocero, M. J. The Influence of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> on the CO<sub>2</sub> Solubility in Water at High Pressure. *Fluid Phase Equilib.* **2005**, *238*, 220–228.

(11) Liu, Y.; Hou, M.; Yang, G.; Han, B. Solubility of CO<sub>2</sub> in Aqueous Solutions of NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub> and Their Mixed Salts at Different Temperatures and Pressures. *J. Supercrit. Fluids* **2011**, *56*, 125–129.

(12) Hou, S.-X.; Maitland, G. C.; Trusler, J. P. M. Measurement and Modeling of the Phase Behavior of the (Carbon Dioxide+water) Mixture at Temperatures from 298.15 K to 448.15 K. *J. Supercrit. Fluids* **2013**, *73*, 87–96.

(13) Tong, D.; Trusler, J. P. M.; Vega-Maza, D. Solubility of CO<sub>2</sub> in Aqueous Solutions of CaCl<sub>2</sub> or MgCl<sub>2</sub> and in a Synthetic Formation Brine at Temperatures up to 423 K and Pressures up to 40 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **2013**, *58*, 2116–2124.

(14) Guo, H.; Chen, Y.; Hu, Q.; Lu, W.; Ou, W.; Geng, L. Quantitative Raman Spectroscopic Investigation of Geo-Fluids High-Pressure Phase Equilibria: Part I. Accurate Calibration and Determination of CO<sub>2</sub> Solubility in Water from 273.15 to 573.15 K and from 10 to 120 MPa. *Fluid Phase Equilib.* **2014**, *382*, 70–79.

(15) Zhao, H.; Fedkin, M. V.; Dilmore, R. M.; Lvov, S. N. Carbon Dioxide Solubility in Aqueous Solutions of Sodium Chloride at Geological Conditions: Experimental Results at 323.15, 373.15, and 423.15 K and 150 Bar and Modeling up to 573.15 K and 2000 Bar. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2015**, *149*, 165–189.

(16) Messabeb, H.; Contamine, F.; Cézac, P.; Serin, J. P.; Gaucher, E. C. Experimental Measurement of CO<sub>2</sub> Solubility in Aqueous NaCl Solution at Temperature from 323.15 to 423.15 K and Pressure of up to 20 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **2016**, *61*, 3573–3584.

(17) Bando, S.; Takemura, F.; Nishio, M.; Hihara, E.; Akai, M. Solubility of CO<sub>2</sub> in Aqueous Solutions of NaCl at (30 to 60) °C and (10 to 20) MPa. *J. Chem. Eng. Data* **2003**, *48*, 576–579.

(18) Yan, W.; Huang, S.; Stenby, E. H. Measurement and Modeling of CO<sub>2</sub> Solubility in NaCl Brine and CO<sub>2</sub>-Saturated NaCl Brine Density. *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2011**, *5*, 1460–1477.

(19) Guo, H.; Huang, Y.; Chen, Y.; Zhou, Q. Quantitative Raman Spectroscopic Measurements of CO<sub>2</sub> Solubility in NaCl Solution from (273.15 to 473.15) K at p = (10.0, 20.0, 30.0, and 40.0) MPa. *J. Chem. Eng. Data* **2016**, *61*, 466–474.

(20) Bastami, A.; Allahgholi, M.; Pourafshary, P. Experimental and Modelling Study of the Solubility of CO<sub>2</sub> in Various CaCl<sub>2</sub> Solutions at Different Temperatures and Pressures. *Pet. Sci.* **2014**, *11*, 569–577.

(21) Zhao, H.; Dilmore, R. M.; Lvov, S. N. Experimental Studies and Modeling of CO<sub>2</sub> Solubility in High Temperature Aqueous CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub> SO<sub>4</sub>, and KCl Solutions. *AIChE J.* **2015**, *61*, 2286–2297.

(22) Messabeh, H.; Contamine, F.; Cézac, P.; Serin, J. P.; Pouget, C.; Gaucher, E. C. Experimental Measurement of CO<sub>2</sub> Solubility in Aqueous CaCl<sub>2</sub> Solution at Temperature from 323.15 to 423.15 K and Pressure up to 20 MPa Using the Conductometric Titration. *J. Chem. Eng. Data* **2017**, *62*, 4228–4234.

(23) Pérez-Salado Kamps, A.; Meyer, E.; Rumpf, B.; Maurer, G. Solubility of CO<sub>2</sub> in Aqueous Solutions of KCl and in Aqueous Solutions of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52*, 817–832.

(24) Gao, J.; Zheng, D.-Q.; Guo, T.-M. Solubilities of Methane, Nitrogen, Carbon Dioxide, and a Natural Gas Mixture in Aqueous Sodium Bicarbonate Solutions under High Pressure and Elevated Temperature. *J. Chem. Eng. Data* **1997**, *42*, 69–73.

(25) Li, Z.; Dong, M.; Li, S.; Dai, L. Densities and Solubilities for Binary Systems of Carbon Dioxide + Water and Carbon Dioxide + Brine at 59 °C and Pressures to 29 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **2004**, *49*, 1026–1031.

(26) Wong, C. S.; Tishchenko, P. Y.; Johnson, W. K. Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous HCl and NaHCO<sub>3</sub> Solutions from 278 to 298 K. *J. Chem. Eng. Data* **2005**, *50*, 817–821.

(27) Han, X.; Yu, Z.; Qu, J.; Qi, T.; Guo, W.; Zhang, G. Measurement and Correlation of Solubility Data for CO<sub>2</sub> in NaHCO<sub>3</sub> Aqueous Solution. *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56*, 1213–1219.

(28) Jacob, R.; Saylor, B. Z. CO<sub>2</sub> Solubility in Multi-Component Brines Containing NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub> and MgCl<sub>2</sub> at 297 K and 1–14 MPa. *Chem. Geol.* **2016**, *424*, 86–95.

(29) Lach, A.; Boulahya, F.; André, L.; Lassin, A.; Azaroual, M.; Serin, J.-P.; Cézac, P. Thermal and Volumetric Properties of Complex Aqueous Electrolyte Solutions Using the Pitzer Formalism – The PhreeSCALE Code. *Comput. Geosci.* **2016**, *92*, 58–69.

(30) PhreeSCALE code available for download at [https://www.researchgate.net/publication/328190851\\_PhreeSCALEzip](https://www.researchgate.net/publication/328190851_PhreeSCALEzip).

(31) Parkhurst, D.; Appelo, T. *Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3 - A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations*; USGS: Reston, 2013.

(32) Johnson, J. W.; Oelkers, E. H.; Helgeson, H. C. SUPCRT92: A Software Package for Calculating the Standard Molal Thermodynamic Properties of Minerals, Gases, Aqueous Species, and Reactions from 1 to 5000 Bar and 0 to 1000 °C. *Comput. Geosci.* **1992**, *18*, 899–947.

(33) Plummer, L. N.; Busenberg, E. The Solubilities of Calcite, Aragonite and Vaterite in CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O Solutions between 0 and 90 °C, and an Evaluation of the Aqueous Model for the System CaCO<sub>3</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1982**, *46*, 1011–1040.

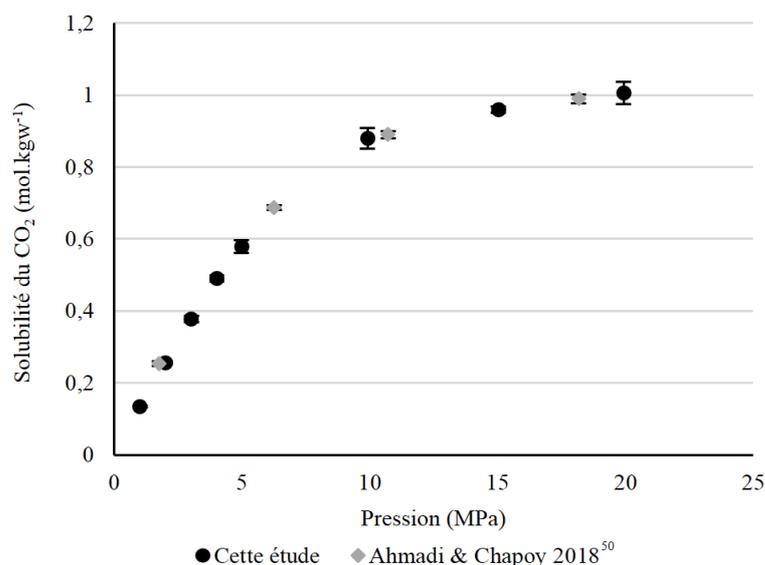
(34) Pitzer, K. S. *Activity Coefficients in Electrolyte Solutions*, 2nd ed.; CRC Press: Boca raton, 1991.

(35) Lach, A.; Ballerat-Busserolles, K.; André, L.; Simond, M.; Lassin, A.; Cézac, P.; Neyt, J.-C.; Serin, J.-P. Experimental Data and Modeling of Solution Density and Heat Capacity in the Na–K–Ca–Mg–Cl–H<sub>2</sub>O System up to 353.15 K and 5 Mol·kg<sup>-1</sup> Ionic Strength. *J. Chem. Eng. Data* **2017**, *62*, 3561–3576.

(36) PSUCO2 model available at <http://pvmlab.com/>.

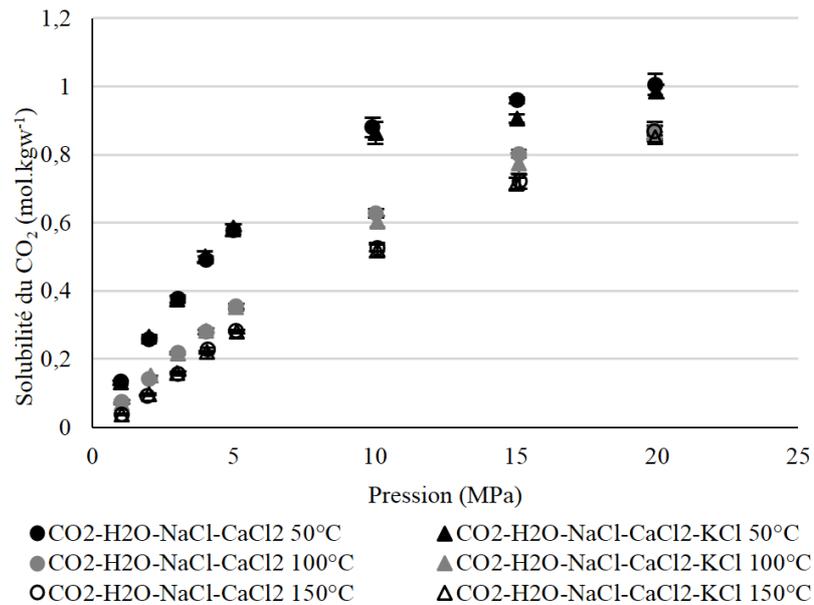
Dans cet article, 48 nouvelles données de solubilité du CO<sub>2</sub> dans des saumures sont présentées. Ces données ont été dans un premier temps comparées à celles obtenues par Li et al.<sup>46</sup> et Zhao et al.<sup>49</sup> dont les saumures analysées ont des compositions proches de celles de cette étude. Les tendances observées sont cohérentes. Par exemple, les résultats obtenus par Li et al.<sup>46</sup> sont inférieurs à ceux de cette étude. Cela peut s'expliquer par le fait que les données de l'étude Li et al.<sup>46</sup> ont été mesurées à 59°C et dans une eau de formation ayant une composition plus complexe que les eaux synthétiques Na-Ca-(K)-Cl de cette étude. Dans leur étude Zhao et al.<sup>49</sup> ont également analysé la solubilité du CO<sub>2</sub> dans une solution synthétique PR1 majoritairement composée de Na-Ca-Cl à 50°C. Cependant, là encore les valeurs obtenues sont légèrement inférieures à celles de cette étude (3 % d'écart à 15 MPa) et ceci est probablement en partie dû à la présence d'autres espèces dissoutes dans l'eau synthétique PR1.

Les valeurs obtenues peuvent également être comparées aux valeurs mesurées par Ahmadi et Chapoy<sup>51</sup> en 2018 non présentées dans l'article. En effet, ces auteurs ont également mesuré la solubilité du CO<sub>2</sub> dans un mélange salé dont la composition est proche de l'eau étudiée dans cette thèse. La comparaison des valeurs obtenues à 50°C dans ces deux études est présentée sur la Figure 3-6. Les résultats de cette étude obtenus à 50°C dans la Saumure 1 montrent une très bonne concordance avec ceux présentés par Ahmadi et Chapoy dans une eau de composition proche.



**Figure 3-6.** Comparaison des données expérimentales de solubilité du CO<sub>2</sub> à 50°C obtenues dans cette étude pour la Saumure 1 et dans l'étude d'Ahmadi et Chapoy 2018

Dans un second temps, nous avons comparé les deux systèmes étudiés, avec ou sans présence de KCl à  $0,1 \text{ mol.kgw}^{-1}$  dans la solution salée. Dès lors, on peut voir que l'ajout de KCl à cette concentration n'a pas d'influence significative sur la solubilité du  $\text{CO}_2$  en solution (Figure 3-7). En effet, pour la majorité des points, les barres d'erreurs se recoupent. Cette observation nous permet de conclure qu'il est donc possible d'approcher les valeurs de solubilité du  $\text{CO}_2$  dans les saumures caractéristiques du Fossé Rhénan par des eaux synthétiques



**Figure 3-7.** Données expérimentales de solubilité du  $\text{CO}_2$  dans les mélanges salés à 50, 100 et 150°C de type Na-Ca-Cl.

Enfin, dans cet article, les résultats ont été comparés avec des valeurs calculées en utilisant deux modèles PhreeSCALE et PSUCO2. Ces comparaisons ont révélé un bon accord entre les valeurs expérimentales et celles calculées. Le maximum d'écart entre les valeurs expérimentales et calculées est autour de 10 %.

### III. Conclusions

L'utilisation du pilote de caractérisation des équilibres liquide/gaz ainsi que les méthodes d'analyse ont été validées grâce à l'acquisition de données expérimentales sur des systèmes bien renseignés. L'étude de la solubilité sur les systèmes  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-NaCl}$  à  $1 \text{ mol.kgw}^{-1}$  à  $50^\circ\text{C}$  ont permis de valider la titration par suivi du pH grâce à une bonne adéquation avec les valeurs de la littérature. De la même manière, l'étude des systèmes  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCl}_2$  ( $1 \text{ mol.kgw}^{-1}$ ) à  $50^\circ\text{C}$  et haute pression et  $100^\circ\text{C}$  entre 1 et 5 MPa ont permis de valider la méthode de détermination de la solubilité par titration conductimétrique couplée aux mesures de pH.

La seconde partie de ce chapitre présente de nouvelles données de solubilité du  $\text{CO}_2$  dans des solutions aqueuses salées. Des données de solubilité acquises à  $50^\circ\text{C}$  et  $150^\circ\text{C}$  pour le système  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaCl}_2$  à  $1 \text{ mol.kgw}^{-1}$  ont permis de compléter ces isothermes peu renseignées.

L'étude originale du système  $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O-CaSO}_4$  à  $3,6 \text{ mmol.kgw}^{-1}$  a montré qu'à cette concentration, le sel n'avait pas d'influence sur la solubilité du  $\text{CO}_2$ .

Enfin, la majeure partie du travail sur la caractérisation thermodynamique des équilibres gaz/liquide concerne la solubilité du  $\text{CO}_2$  dans les mélanges salés. Des saumures synthétiques ont été préparées pour reproduire les eaux caractéristiques du Fossé Rhéna. 48 nouveaux points de solubilité ont été acquis à 50, 100 et  $150^\circ\text{C}$  entre 1 et 20 MPa. L'étude a permis de montrer que la solubilité du  $\text{CO}_2$  dans les eaux caractéristiques du Fossé Rhéna pouvait être approchée en utilisant des eaux synthétiques de type Na-Ca-Cl avec  $1,2 \text{ mol.kgw}^{-1}$  de NaCl et  $0,2 \text{ mol.kgw}^{-1}$  de  $\text{CaCl}_2$ . Ces données permettent de mieux appréhender le comportement du fluide lors de sa remontée et ainsi de prévoir et empêcher le dégazage. De plus, ces nouvelles données sont précieuses pour le développement et l'optimisation de paramètres des modèles thermodynamiques.

L'étude bibliographique sur la solubilité du  $\text{CO}_2$  dans les eaux salées a mis en évidence le grand manque de données expérimentales pour certains systèmes. Ce pilote expérimentale de caractérisation des équilibres gaz/liquide et les techniques de titration pH-métrique et conductimétrique pourront être utilisées à l'avenir pour étudier ces systèmes. Ces études permettraient ainsi de mieux comprendre le phénomène de « salting-out-effect ».

Enfin, bien que le CO<sub>2</sub> soit le gaz majoritaire dans les fluides du Fossé Rhéna, d'autres gaz comme le diazote ou encore le méthane sont présents. Ainsi, une des perspectives de ce travail serait de caractériser des systèmes complexes de mélanges gazeux dans des saumures. La technique de titration ne pourrait être appliquée dans de tels systèmes. Ces caractérisations nécessitent donc la mise en place d'une autre technique d'analyse. Actuellement la chromatographie gazeuse est la technique la plus utilisée pour la caractérisation de ces systèmes.<sup>119-122</sup>

Chapitre 4.  
Résultats de l'étude de la corrosion  
des matériaux dans les systèmes  
CO<sub>2</sub>-saumures à haute température  
et haute pression

Dans ce chapitre, nous allons discuter des résultats de l'étude de la corrosion de matériaux dans les environnements CO<sub>2</sub>-saumures sous haute température et haute pression. Au cours de ce travail de thèse, des tests de vieillissement ont été menés dans un pilote spécialement conçu pour ce type d'étude. Deux matériaux de familles différentes, un acier au carbone DC01 et un acier inoxydable 304L\*, ont été soumis à des fluides géothermaux synthétiques. Le but du projet CARPHYMCHEAU étant d'améliorer la connaissance au niveau des échangeurs de chaleur, les tests de corrosion ont été réalisés à des températures et pressions proches de celles rencontrées à ce niveau dans les installations. Le temps d'exposition des échantillons à ces conditions agressives est également un paramètre qui a été pris en compte afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu dans le processus de corrosion. Les conditions expérimentales auxquelles ont été soumis les deux matériaux sont présentées dans le Tableau 4-1.

**Tableau 4-1.** Conditions expérimentales des tests de vieillissement des matériaux

Matériau	Conditions expérimentales					
DC01	P = 2 MPa					
	T = 50°C			T = 100°C		
	t = 1 h	t = 48 h	t = 500 h	t = 1 h	t = 48 h	t = 500 h
304L	P = 2 MPa					
	T = 50°C			T = 100°C		
	t = 1 h	t = 48 h	t = 500 h	t = 1 h	t = 48 h	t = 500 h

Au-delà d'un contrôle visuel des coupons à leur sortie des réacteurs, la résistance à la corrosion des matériaux a été caractérisée de différentes manières. Des analyses spectroscopiques de surface ont permis d'avoir accès aux informations concernant la chimie de surface des matériaux. Des analyses microscopiques ont également été réalisées afin de pouvoir observer des différences de morphologie en surface. Ces techniques, couplées aux mesures de perte de masse ainsi qu'aux mesures électrochimiques, ont permis de compléter les informations afin de mieux comprendre les mécanismes de corrosion des matériaux soumis à un fluide géothermal.

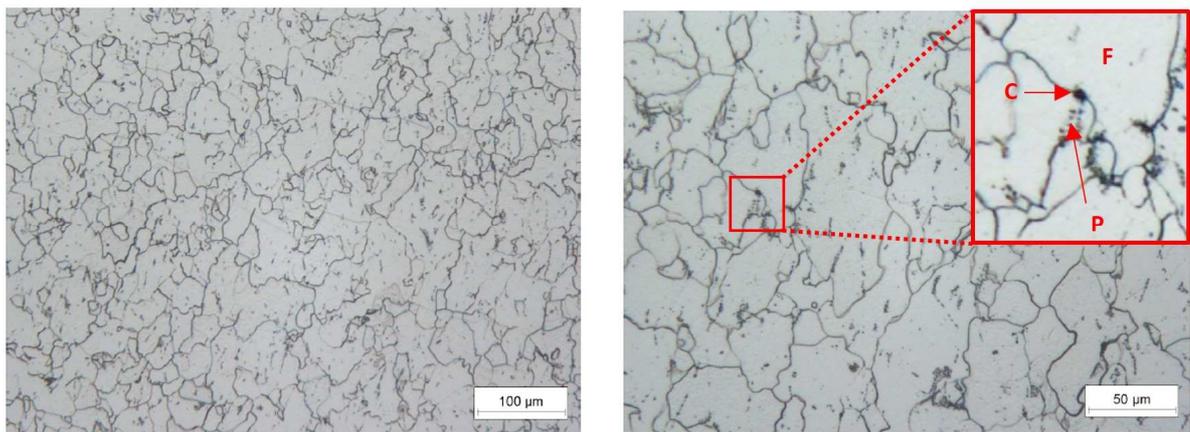
\* L'appellation commerciale des aciers et leur composition respectives ont été reportées dans le Chapitre 2 (Tableau 2.3, p.72)

# I. Etude de la corrosion d'un acier doux DC01

## I.1. Microstructure de l'acier doux DC01

La microstructure est un paramètre important à prendre en compte dans cette étude. En effet, nous l'avons expliqué dans le Chapitre 1 (paragraphe II.2), la microstructure peut avoir une influence sur la nature des produits de corrosion. Les propriétés mécaniques des matériaux sont également affectées par leur microstructure, et plus précisément par les dimensions caractéristiques de cette microstructure. Ainsi, dans les matériaux polycristallins usuels, c'est la taille de grain qui contrôle la limite d'élasticité, celle-ci étant d'autant plus élevée que la taille de grain est faible.

Pour l'acier au carbone DC01, la microstructure révélée par microscopie optique après préparation métallographique de la surface est présentée sur la Figure 4-1. Cette microstructure consiste en des grains de ferrite (F) de diamètre moyen de 20  $\mu\text{m}$ . Les joints de grains, décapés par une solution chimique Nital<sup>†</sup>, réfléchissent différemment la lumière que les grains polis, cela engendre un contraste bien marqué. Des particules sombres aux joints de grain pourraient être associées à des phases carbures (C) tandis que les structures linéaires au sein même des grains représenteraient l'amorce de la croissance perlitique (P) (toutefois limitée dans le cas d'acier ayant un taux de carbone inférieur à 0,05%).



**Figure 4-1.** Micrographes présentant la microstructure ferritique de l'acier DC01

<sup>†</sup> Le Nital<sup>©</sup> est une solution contenant 1,5 %vol. d'acide nitrique dilué dans du méthanol ou de l'éthanol.

## I.2. Etude de la préparation de surface des coupons

Dans ce travail, une phase préparatoire a été initiée pour établir un environnement d'étude contrôlé et reproductible. Le substrat en acier DC01 a été nettoyé selon les procédures mécaniques décrites auparavant dans le paragraphe II.2.1 du Chapitre 2 et rappelées ici dans le Tableau 4-2.

**Tableau 4-2.** Préparations de surface testées pour l'acier DC01

	<b>Préparation 1</b>	<b>Préparation 2</b>	<b>Préparation 3</b>	<b>Préparation 4</b>
<b>Décapage mécanique</b>	-	« doux » : 30 sec grade 1000	« dur » : 30 sec grade 1000	« séquentiel » : 1 min grade 500, 1 min grade 800, 1 min grade 1000
<b>Rinçage</b>	Acétone + Eau	Acétone + Eau	Acétone + Eau	Acétone + Eau
<b>Séchage</b>	Dessiccateur	Dessiccateur	Dessiccateur	Dessiccateur

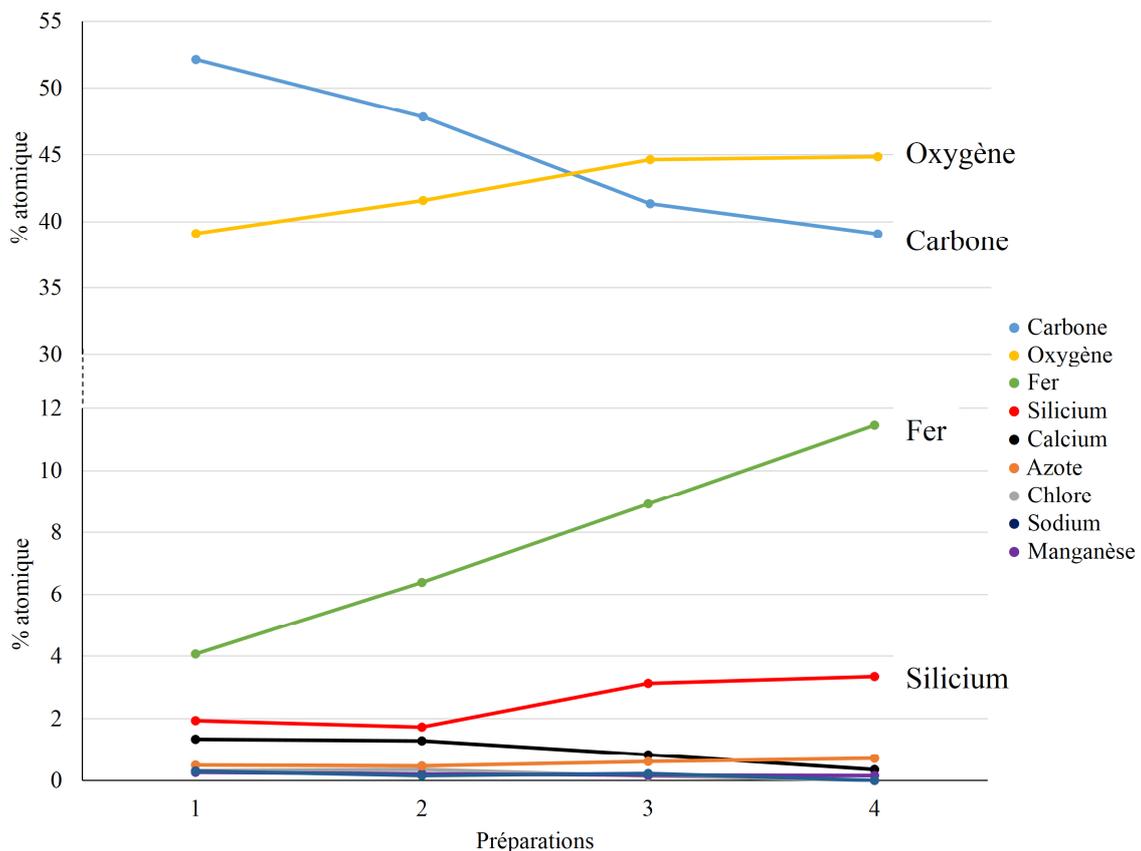
Des analyses spectroscopiques ont été systématiquement réalisées sur chacun des échantillons afin de sélectionner la préparation adéquate. Cette préparation doit permettre d'éliminer les résidus organiques et les dommages mécaniques issus de l'usinage des matériaux. Ainsi, l'évolution des pics du carbone et de l'oxygène a été particulièrement observée. La préparation doit aussi permettre de réduire la couche de passivation native sur le substrat et faire apparaître le fer métal, c'est pourquoi le spectre XPS de cet élément a lui aussi été étudié. Pour finir, nous avons également choisi de suivre avec attention l'évolution du pic du silicium afin de minimiser l'inclusion de silicium en surface du coupon.

Les évolutions de composition en fonction des différentes préparations ont été rapportées sur la Figure 4-2.

Le spectre enregistré pour la préparation 1 qui correspond au substrat brut simplement rincé à l'acétone et l'eau met en évidence une quantité importante de carbone (52,2 %at<sup>‡</sup>). Cette grande quantité carbonée masque le substrat puisque seulement 4,1%at. de fer sont enregistrés. On observe que l'application d'un décapage « doux » avec un papier abrasif (grade 1000) induit une légère diminution du taux de carbone qui s'établit à 47,8 %at. Simultanément à cette baisse

<sup>‡</sup> Concentration atomique exprimée en pourcentage atomique %at.

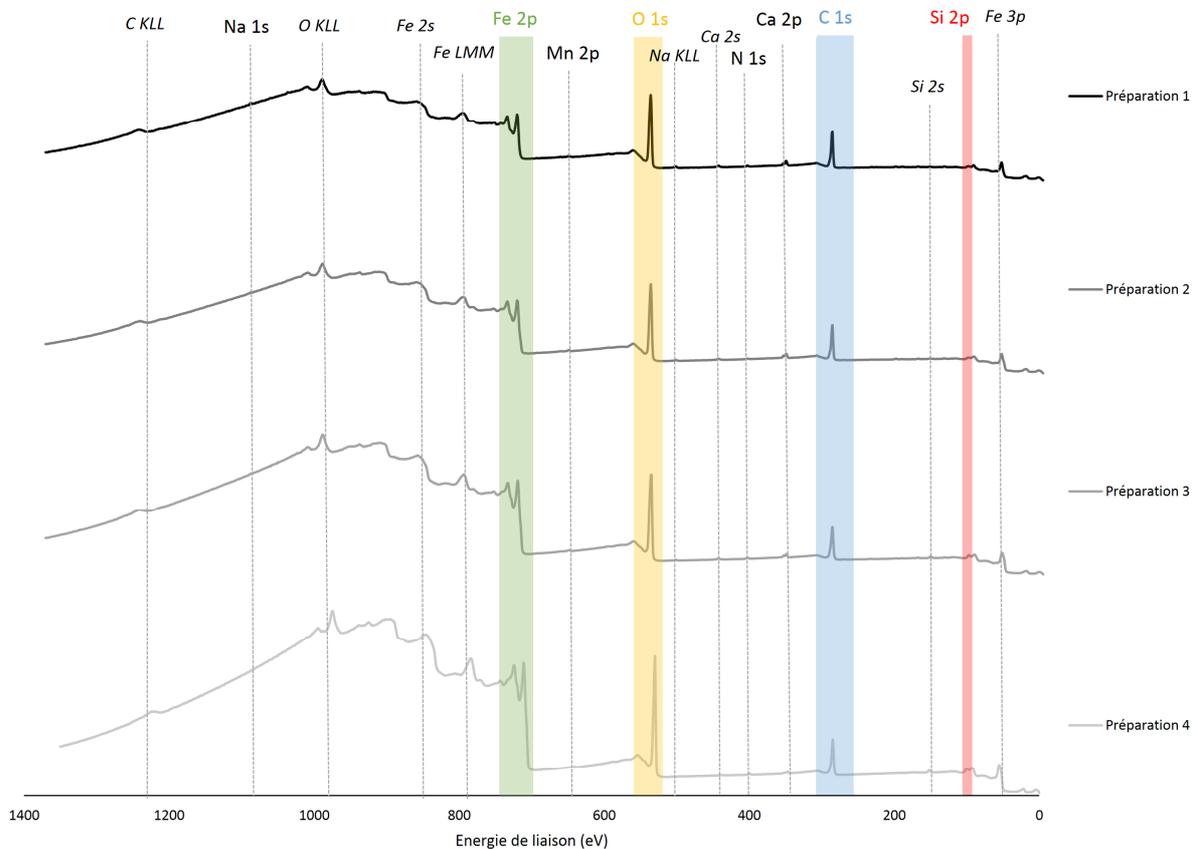
de signal, on observe une meilleure perception des signaux associés au fer et à l'oxygène. L'application d'un décapage plus intense avec le même papier, via la préparation 3, accentue cette tendance avec un taux de carbone de 41,3 %at. et une intensité de la composante de l'élément fer autour de 8,9 %at. La préparation permettant de mieux observer le substrat (taux de fer de 11,5 %at.) est la préparation 4, qui propose une procédure de nettoyage séquentielle impliquant l'utilisation de papiers abrasifs avec différentes tailles de grains. Cette préparation permet également de disposer d'un taux de carbone de 39 %at. Le taux d'oxygène se stabilise autour de 44,8 %at. On observe également une augmentation de la proportion du silicium au fur et à mesure de l'intensité du décapage mécanique. Ceci peut être essentiellement expliqué par l'inclusion de grains de silicium dans le matériau à l'issue de l'étape de décapage et éventuellement par une meilleure perception du silicium natif de l'acier. Enfin, les intensités des composantes associées aux autres éléments initialement détectés en faible quantité, comme le calcium, le sodium ou encore le chlore, diminuent grâce au décapage mécanique.



**Figure 4-2.** Evolution de la concentration atomique des éléments en fonction de la préparation de surface des échantillons

Les évolutions des spectres de survol sont montrées sur la Figure 4-3. Bien que la normalisation des spectres par rapport au carbone ne permette pas d'apprécier une diminution nette de l'intensité de ce pic, on observe cependant bien une augmentation relative des pics

associés au fer, à l'oxygène et au silicium par rapport au carbone lors d'un décapage plus agressif. De plus, l'analyse de ces spectres permet également de confirmer que le décapage mécanique provoque la diminution de la perception des éléments (calcium, sodium, chlore...) initialement présents à l'état de trace.



**Figure 4-3.** Evolution des spectres de survol de l'acier DC01 en fonction de la préparation de surface des échantillons

D'un point de vue qualitatif, les spectres de cœur des éléments carbone, silicium, oxygène et fer pour les différentes préparations de surface sont présentés sur la Figure 4-4. Les tables de composition pour les préparations de surface sont disponibles dans l'Annexe 4-1.

Dans le cas du spectre du carbone (Figure 4-4), on observe l'existence de trois composantes représentatives des environnements  $\underline{\text{C}}\text{-C}/\underline{\text{C}}\text{-H}$  à 285 eV,  $\underline{\text{C}}\text{-O}(\text{R})$  à 286,6 eV et  $\text{O}-\underline{\text{C}}=\text{O}$  à 288,5 eV. Ces environnements ne disparaissent pas avec l'application du décapage. Cependant, l'intensité de la composante  $\underline{\text{C}}\text{-C}/\underline{\text{C}}\text{-H}$  diminue avec l'effet des procédures de nettoyage, contrairement à l'intensité des composantes  $\underline{\text{C}}\text{-O}(\text{R})$  et  $\text{O}-\underline{\text{C}}=\text{O}$  qui varie peu. Ces observations concordent bien avec ce qui avait été observé précédemment à savoir la diminution globale de la quantité de carbone à la surface de l'échantillon grâce aux préparations. De plus, pour les préparations 3 et 4, on peut voir l'apparition d'une nouvelle composante autour de

282,9 eV caractéristique de la présence de carbure. La présence de ce nouvel environnement chimique peut avoir deux origines. En effet, l'application du décapage mécanique a pu révéler des phases carbures constitutives du matériau. Une autre hypothèse consiste à attribuer l'apparition de ce pic à l'inclusion de particules SiC, issues de l'utilisation de papier abrasif, à la surface du matériau. Généralement, l'énergie de liaison d'un environnement de carbure de silicium SiC se situe autour de 283 eV tandis que le carbure de fer Fe<sub>3</sub>C a une énergie de liaison plus élevée autour de 284 eV.<sup>123-125</sup> Cette observation est également renforcée par le fait que le fer et le silicium ont la même valeur d'électronégativité.<sup>126</sup> Or, dans le carbure de fer, l'atome de carbone est relié à trois atomes de fer tandis que dans le carbure de silicium, l'atome de carbone n'est lié qu'à un seul atome de silicium. Ainsi, le carbone du carbure de fer sera plus électropositif que celui du carbure de silicium et donc son énergie de liaison sera plus élevée, si l'on considère une interprétation du déplacement chimique basé au premier ordre sur un effet d'état initial. Il est également possible de confirmer la présence de carbure de silicium dans les échantillons nettoyés avec les préparations 3 et 4 en regardant attentivement les spectres XPS du Si 2p présentés sur la Figure 4-4. Pour les deux premières préparations, le spectre XPS du silicium peut être décrit par deux composantes : l'une à 99,5 eV caractéristique des liaisons Si-Si et l'autre autour de 102 eV représentative d'un environnement organique autour du silicium (SiO<sub>x</sub>(R), Si-COR...).<sup>124</sup> Pour les préparations 3 et 4, l'allure du spectre est modifiée. En effet, la composante présente à 99,5 eV n'est plus visible. En revanche, une nouvelle composante est présente à 100,5 eV. Cette composante est associée à la présence de carbure de silicium.<sup>124</sup> La quantification de cette composante à 2,1 %at. et 2,5 %at. respectivement pour les préparations 3 et 4 est en bon accord avec les quantifications de la composante carbure du carbone C 1s pour ces deux préparations. Nous pouvons ainsi conclure que l'apparition de la composante carbure sur le pic C 1s pour les préparations 3 et 4 est due à l'inclusion de particules de carbure de silicium SiC à la surface du matériau du fait de l'utilisation du papier abrasif.

Les spectres de l'oxygène, présentés sur la Figure 4-4, révèlent la présence de quatre environnements chimiques quelle que soit la préparation utilisée. A 530 eV, on trouve la composante caractéristique des oxydes métalliques. L'intensité de cette composante augmente avec l'application des différents décapages mécaniques. Cette remarque est cohérente avec les observations précédentes mettant en évidence l'augmentation de la proportion d'oxygène en surface suite aux préparations de surface. Au niveau quantitatif, on passe de 13,5 %at. d'oxydes pour la préparation 1 à 22,8 %at. dans la préparation 4. La deuxième composante associée au pic de l'oxygène se trouve à 531 eV et représente l'environnement chimique des hydroxydes

métalliques. On remarque peu d'évolution au niveau quantitatif pour cet environnement. La troisième composante est associée à l'environnement  $\underline{\text{O}}\text{-C}=\underline{\text{O}}$  et se situe vers 531,5 eV. Au niveau quantitatif, on peut vérifier le ratio des pourcentages atomiques des composantes pour les éléments carbone et oxygène:  $\%at. [\underline{\text{O}}\text{-C}=\underline{\text{O}}] / \%at. [\text{O}-\underline{\text{C}}=\text{O}] = 2,2$ . Enfin, à 533 eV, se trouve la composante représentative de l'environnement  $\text{C}-\underline{\text{O}}$ , le ratio des pourcentages atomiques des composantes C-O des éléments carbone et oxygène permet de vérifier qu'il s'agit bien de cet environnement :  $\%at. [\text{C}-\underline{\text{O}}] / \%at. [\underline{\text{C}}-\text{O}] = 0,9$ . Par ailleurs, on n'observe pas de diminution nette des intensités de ces deux composantes avec l'application du décapage mécanique. Cela rejoint les observations faites pour les composantes  $\underline{\text{C}}\text{-O}$  et  $\text{O}-\underline{\text{C}}=\text{O}$  du pic C 1s dont l'intensité ne varie pas non plus avec le décapage.

Les évolutions les plus remarquables suite à l'effet du décapage mécanique sont visibles sur les spectres XPS de cœur Fe 2p de la Figure 4-4. Le spectre de cœur Fe 2p comporte un doublet de composantes (Fe 2p<sub>3/2</sub> et Fe 2p<sub>1/2</sub>), dû au couplage spin-orbite, distantes d'environ 13 eV. Les environnements chimiques représentés par des composantes caractéristiques ne sont ici traités que pour la composante Fe 2p<sub>3/2</sub>. A 706,7 eV, se trouve la composante associée au fer métal Fe<sup>0</sup>. Pour la préparation 1, cet environnement chimique est présent mais en quantité infime (0,1 %at.). L'application des préparations avec décapage mécanique permet d'augmenter la contribution de cette composante (1,2 %at. pour la préparation 2 ; 2,3 %at. pour la préparation 3 ; 3,3 %at. pour la préparation 4). Cette évolution spectrale nette est représentative de l'efficacité relative du décapage de la surface. Les composantes présentes à 708,9 et 710,8 eV sont respectivement associées aux degrés d'oxydation +II et +III du fer. A plus haute énergie de liaison, à 714,5 et 718,8 eV, sont détectés les pics satellites des composantes principales. De manière globale, le décapage mécanique permet une meilleure perception du fer métal mais aussi du fer à l'état oxydé (Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup>) puisqu'on passe de 3,9 %at. à 8,2 %at. présents à la surface de l'échantillon entre les préparations 1 et 4.

Pour rappel, les préparations de surface étudiées dans le cadre de cette thèse visaient d'une part à éliminer les résidus organiques d'usinage et d'autre part à réduire la couche native de passivation afin de faire apparaître le fer métal. Au vu des résultats obtenus grâce à la Spectroscopie de Photoélectrons X, la préparation 4 semble être la plus adéquate pour cette étude. En effet, ce décapage séquentiel permet de diminuer le taux de carbone présent en surface à 39 %at. Cette préparation permet aussi de mettre en évidence du fer à l'état d'oxydation 0 à la surface du matériau en évitant une inclusion trop importante (inférieure à 2,5 %at.) de grain de carbure de silicium en surface.

La préparation 4, où le coupon subit un décapage séquentiel pendant 1 minute avec du papier SiC grade 500 ; 1 minute au papier SiC grade 800 ; 1 minute au papier SiC grade 1000 puis est rincé à l'acétone et l'eau avant d'être placé dans un dessiccateur pour sécher, a donc été sélectionnée pour être réalisée systématiquement avant la mise en place des coupons dans les autoclaves pour les tests de corrosion en laboratoire.

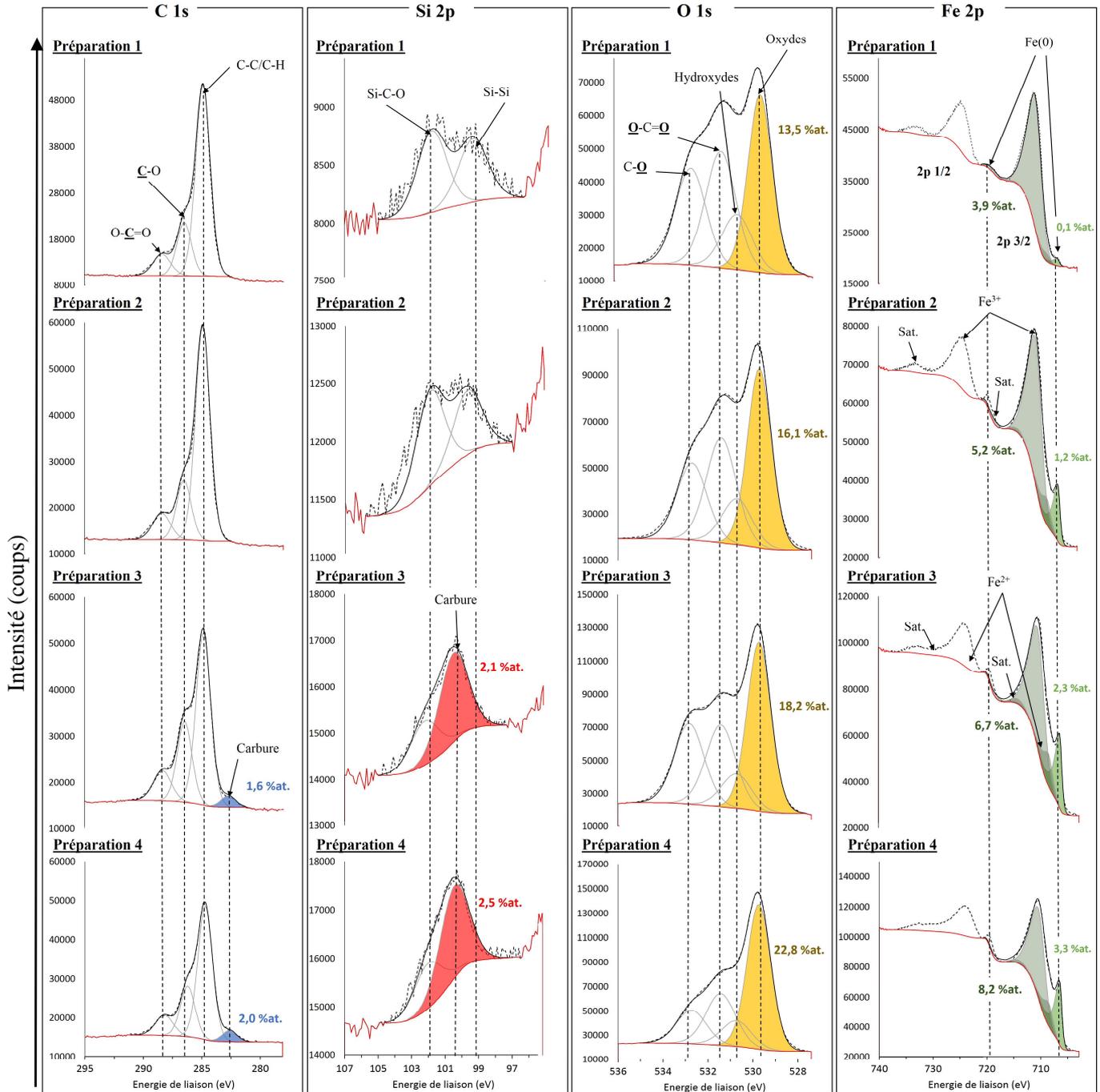


Figure 4-4. Evolutions des spectres de cœur du carbone C 1s, du silicium Si 2p, de l'oxygène O 1s et du fer Fe 2p en fonction des différentes préparations de surface testées sur l'acier DC01

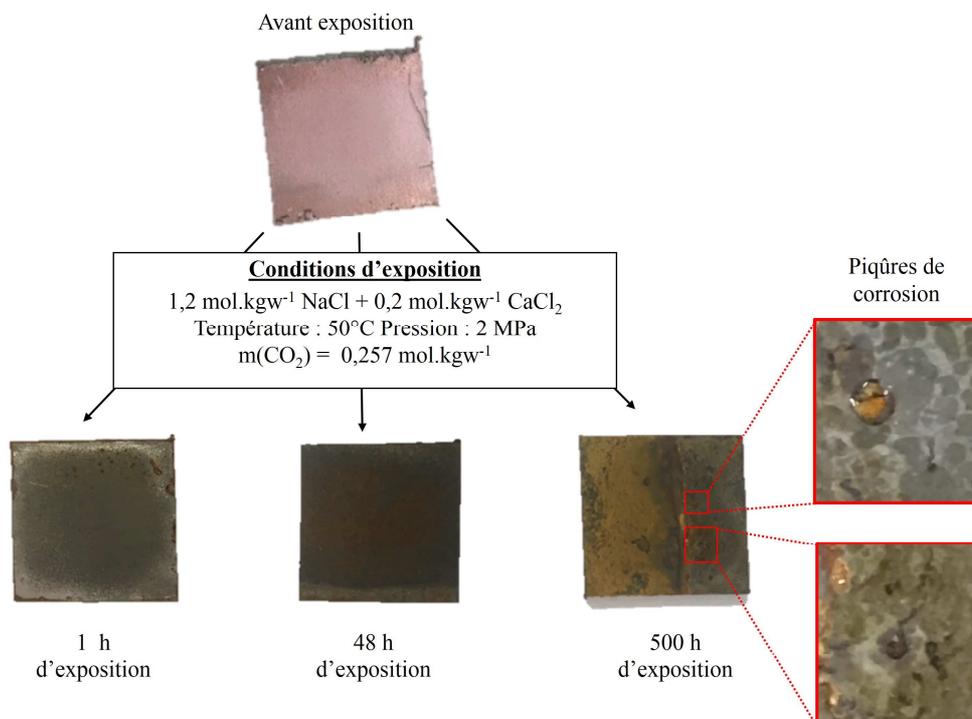
### I.3. Etude de la corrosion des coupons

Pour comprendre les mécanismes mis en jeu dans des conditions proches de celles d'une installation géothermique, nous avons mené l'étude de la réactivité de surface du substrat DC01 à 50°C et 100°C pour une pression de CO<sub>2</sub> de 2 MPa. La durée d'interaction fluide/substrat semble être déterminante dans la structuration de la couche de produits de corrosion et sa composition.<sup>95</sup> Afin de préciser la réactivité de surface de cet acier avec le fluide géothermal, différents temps d'exposition (1 heure, 48 heures et 500 heures) ont été comparés.

#### I.3.1. Analyse visuelle

A l'issue des tests de vieillissement des coupons dans les autoclaves, la première étape consiste à analyser les coupons de manière visuelle.

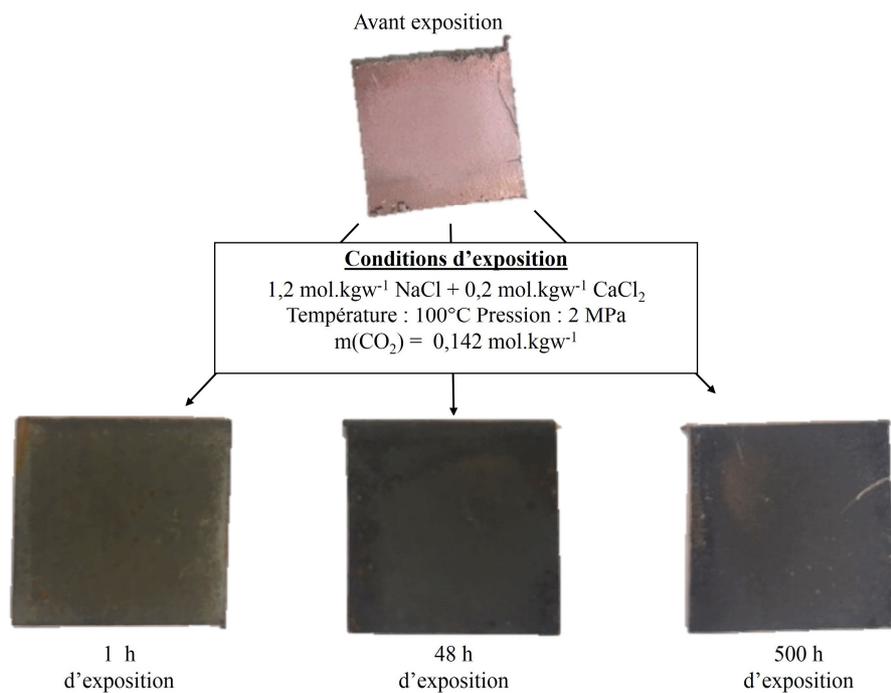
La Figure 4-5 présente des photographies des échantillons avant et après leur exposition au fluide géothermal (CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl-CaCl<sub>2</sub>) à 50°C pendant différents temps. Dès la première heure d'exposition on peut voir un changement d'aspect de l'échantillon. En effet, le coupon perd l'aspect « brillant » qui avait été apporté par le décapage. Au bout de 48 heures d'immersion, l'acier DC01 présente un aspect encore différent en surface. On voit un changement de couleur puisque la surface est foncée et noircie. Ces deux premiers échantillons présentent une corrosion uniforme à la surface de l'acier doux. Après 500 heures d'exposition



**Figure 4-5.** Photographies des coupons avant et après exposition au fluide géothermal à 50°C, 2 MPa et différents temps d'exposition

au fluide géothermal, un dépôt jaune-orangé est présent sur une partie de l'échantillon (à gauche sur la photographie). L'échantillon exposé au fluide à 50°C, 2 MPa et pendant 500 heures présente la particularité de ne pas complètement avoir été immergé dans la solution aqueuse, contrairement aux autres échantillons. En effet, la partie droite de l'échantillon visible sur la photographie était située en phase gazeuse. Cet échantillon offre donc la possibilité dans cette étude, de regarder différentes zones d'exposition. On peut d'ailleurs remarquer la présence de piqûres de corrosion dans la zone exposée en phase gazeuse.

De la même manière, la Figure 4-6 présente des photographies des échantillons avant et après leur exposition au fluide géothermal (eau salée + CO<sub>2</sub>) à 100°C pendant différents temps. Une fois de plus, des modifications de l'aspect de l'échantillon sont détectées dès une heure d'immersion. L'échantillon n'est plus brillant comme avant son exposition, il est devenu terne. A des temps d'exposition plus longs à 100°C, les autres échantillons présentent un aspect noirci. Tous les échantillons exposés à 100°C présentent une corrosion généralisée.



**Figure 4-6.** Photographies des coupons avant et après exposition au fluide géothermal à 100°C, 2 MPa et différents temps d'exposition

Tous ces changements d'aspect observés à la surface des échantillons sont le reflet des réactions qui ont lieu lors de l'immersion des coupons. Afin de caractériser les surfaces des coupons corrodés, nous avons dans un premier temps utilisé la spectroscopie XPS. Cette technique d'analyse nous a permis d'obtenir des informations sur les éléments présents en surface et d'identifier les produits de corrosion.

### I.3.2. Analyse XPS

Dans cette partie, nous allons discuter des résultats d'analyses de surface des échantillons corrodés. Des zones énergétiques identiques à celles de l'étude sur les préparations de surface ont été enregistrées, à savoir, C 1s, O 1s, Fe 2p pour les éléments majeurs du substrat ; Si 2p et Mn 2p pour les éléments mineurs d'alliage et enfin Na 1s, Ca 2p et Cl 2p provenant du fluide géothermal. Néanmoins dans la suite de cette discussion, seuls les résultats concernant le carbone, l'oxygène, le fer et le calcium seront présentés car ce sont les éléments présents en majorité pour lesquelles les évolutions avec la température ou encore le temps d'exposition sont les plus significatives.

#### I.3.2.1. Résultats des tests de corrosion à 50°C

La Figure 4-7 présente l'évolution des spectres de cœur des éléments carbone, oxygène, fer et calcium de la préparation 4 et pour l'échantillon DC01 exposé à l'eau salée et au CO<sub>2</sub> dans les conditions de température 50°C, pression 2 MPa pour des temps d'exposition de 1 heure, 48 heures et 500 heures. Les tables de composition sont reportées en Annexe 4-2.

- Pic du carbone :

Au bout d'une heure d'exposition à 50°C dans l'autoclave, on observe une diminution de moitié de la proportion de carbure de silicium en surface par rapport au substrat initial ayant subi la préparation 4. Cela pourrait être dû à l'apparition d'une couche en extrême surface.

A partir de 48 heures d'exposition, cette composante présente à 282,9 eV n'est plus détectée. La principale différence est surtout l'apparition d'une nouvelle composante à 289,7 eV. Cette évolution traduit une modification de la chimie de surface avec l'apparition d'une nouvelle phase. Cette composante est caractéristique de la présence d'espèces carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Lorsque l'échantillon est exposé pendant 500 heures au fluide géothermal à 50°C, on remarque toujours la présence des 4 composantes précédentes sur le spectre C 1s du carbone. La composante associée aux espèces carbonates a considérablement augmenté (passage de 2,9 %at. pour 48 heures d'exposition à 15,4 %at. à 500 heures). On remarque aussi un léger décalage du pic à 289,9 eV, soit + 0,2 eV entre la composante observée à 48 heures et celle détectée à 500 heures. Cela pourrait être significatif d'une modification de l'environnement chimique des espèces carbonates.

- Pic de l'oxygène :

L'analyse de l'échantillon exposé à 50°C, nous montre qu'après 1 heure d'immersion, il y a, comme pour la préparation 4, toujours quatre composantes qui structurent le pic O 1s. A 530 eV, la composante principale est associée aux oxydes métalliques. Les espèces hydroxydes métalliques sont présentes à 531 eV, tandis que les espèces carbonées oxydées sont identifiées à 531,5 eV ( $\underline{\text{O}}\text{-C}=\underline{\text{O}}$ ) et 533 eV ( $\text{C-}\underline{\text{O}}$ ).

Lorsqu'on analyse le spectre après 48 heures d'immersion, on observe l'apparition d'une nouvelle composante à 531,9 eV. Cette composante est caractéristique de la présence d'espèces carbonates (9,4 %at.). Le ratio des pourcentages atomiques des composantes carbonates pour les éléments carbone et oxygène permet de confirmer qu'il s'agit bien d'espèces carbonates : %at. [ $\underline{\text{C}}\underline{\text{O}}_3^{2-}$ ] / %at. [ $\underline{\text{C}}\text{O}_3^{2-}$ ] = 3,2. On remarque également que sur les spectres après 1 heure et 48 heures d'exposition, la quantification révèle une augmentation de la composante associée aux hydroxydes métalliques. Il peut aussi s'agir d'espèces hydroxydes résultant de la chimisorption de l'eau lors de l'exposition des surfaces à l'air.<sup>109,127</sup>

Au bout de 500 heures d'immersion, le spectre O 1s est toujours déconvolué à l'aide de cinq composantes. On observe une intensification de la composante carbonate (43,6 %at.) par rapport à 48 heures d'immersion. Ici également, le ratio %at. [ $\underline{\text{C}}\underline{\text{O}}_3^{2-}$ ] / %at. [ $\underline{\text{C}}\text{O}_3^{2-}$ ] = 2,8 permet de confirmer qu'il s'agit d'espèces carbonates.

- Pic du fer :

L'examen du spectre 2p du fer à 50°C après 1 heure d'exposition montre, comme sur le substrat ayant subi la préparation 4, la présence de la composante fer métal  $\text{Fe}^0$  à 706,7 eV. Les composantes oxydes  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  sont également repérées, respectivement à 709 et 711,2 eV avec un satellite marqué à 719,2 eV pour la composante Fe(III). On remarque d'abord une diminution de l'intensité de la composante  $\text{Fe}^0$  (passage de 3,3 %at. à 1,1 %at.). La diminution de l'intensité de la composante  $\text{Fe}^{2+}$  est également notable. Ces deux observations peuvent s'expliquer par la présence plus importante d'une couche d'oxyde de fer passivante à la surface du matériau. L'hypothèse de la présence de cette couche est renforcée par les observations réalisées sur le spectre C 1s du carbone de l'échantillon immergé pendant 1 heure.

Au bout de 48 heures d'immersion, les composantes Fer métal et Fer(II) disparaissent du spectre, révélant une évolution de l'extrême surface. Cette disparition indique la passivation d'une épaisseur au moins équivalente, sûrement supérieure à la profondeur d'analyse de la

technique XPS (5 à 10 nm). Le spectre peut être alors déconvolué seulement avec la composante du Fer(III), confirmant la passivation du métal. Ce spectre ne révèle pas la présence de carbonates de fer dont l'allure des composantes principale à 710,3 eV et satellite à 715 eV est bien définie. Les espèces carbonates mises en avant au bout de 48 heures d'immersion avec les spectres du carbone et de l'oxygène ne semblent donc pas être des carbonates de fer.

Lorsque le coupon est immergé pendant 500 heures dans le fluide, l'analyse du spectre révèle une modification de l'allure du pic caractéristique d'une modification de la chimie de surface. En effet, on observe l'apparition d'une composante principale à 710,3 eV et d'une composante satellite à 715 eV. Ces deux composantes sont associées à la présence de carbonates de fer (9,9 %at.). Les oxydes de fer, quant à eux, sont toujours présents mais dans une quantité moins importante (2,2 %at.). Pour rappel, lors de l'analyse du spectre du carbone, le taux d'espèces carbonatées était estimé à 15,4%. Cela tend à montrer que le carbonate de fer est majoritaire mais ce n'est pas la seule espèce présente.

- Pic du calcium :

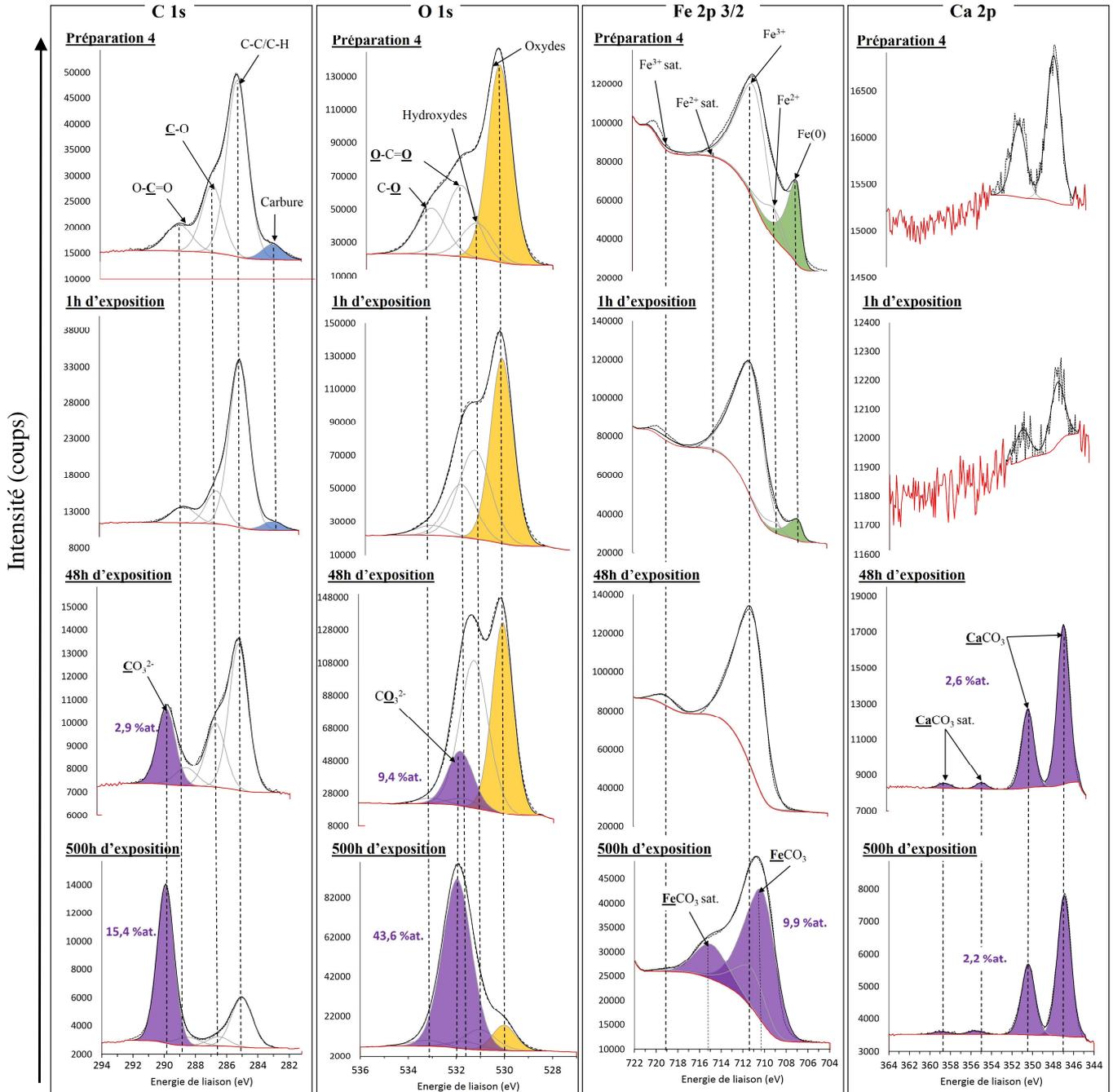
Sur le spectre du calcium de la préparation 4, on perçoit une intensité de la composante associée à l'élément Ca (Ca 2p) très faible (0,3 %at.) qui pourrait être due à la présence de CaCO<sub>3</sub> en très faible quantité et que le décapage n'aurait pas permis d'éliminer totalement. Au bout d'une heure d'immersion, cette intensité a diminué (0,1 %at.) probablement du fait de la couche de passivation naissante à la surface du métal.

Après 48 heures d'exposition au fluide géothermal, le spectre de cœur Ca 2p comporte un doublet de composantes Ca 2p<sub>3/2</sub> située à 347,3 eV et Ca 2p<sub>1/2</sub> localisée à 350,8 eV, dû au couplage spin-orbite. On remarque également la présence de deux satellites associés à ces deux composantes. Les énergies de liaison des composantes Ca 2p<sub>3/2</sub> et Ca 2p<sub>1/2</sub> sont associées à la présence de carbonate de calcium à la surface de l'échantillon. Le ratio des pourcentages atomiques de l'élément calcium et de la composante carbonate du spectre du carbone permettent de confirmer qu'il s'agit de carbonate de calcium : %at. [CaCO<sub>3</sub>]/%at. [CaCO<sub>3</sub>] = 0,9.

Après 500 heures d'immersion, on observe les mêmes composantes, principales et leurs satellites associés, que précédemment. Cela signifie qu'on retrouve également du carbonate de calcium. Néanmoins, le taux de carbonate de calcium présent en surface a légèrement diminué avec 2,2 %at. par rapport à 48 heures. La présence de carbonate de calcium, confirme donc qu'après 500 heures d'exposition, il existe un mélange de carbonate de fer et de carbonate de calcium en surface de l'échantillon. (%at. [FeCO<sub>3</sub>] + %at. [CaCO<sub>3</sub>])/%at. [CaCO<sub>3</sub>] = 0,8. Cela

permet aussi d'expliquer le léger décalage de 0,2 eV vers les hautes énergies de liaison observé pour la composante carbonatée du C 1s. En effet, l'atome de fer possède une électronégativité supérieure à celle du calcium.<sup>126</sup> Ainsi, le pic des carbonates sur le spectre C 1s sera situé à une énergie de liaison plus élevée lorsque la présence de carbonate de fer est majoritaire.

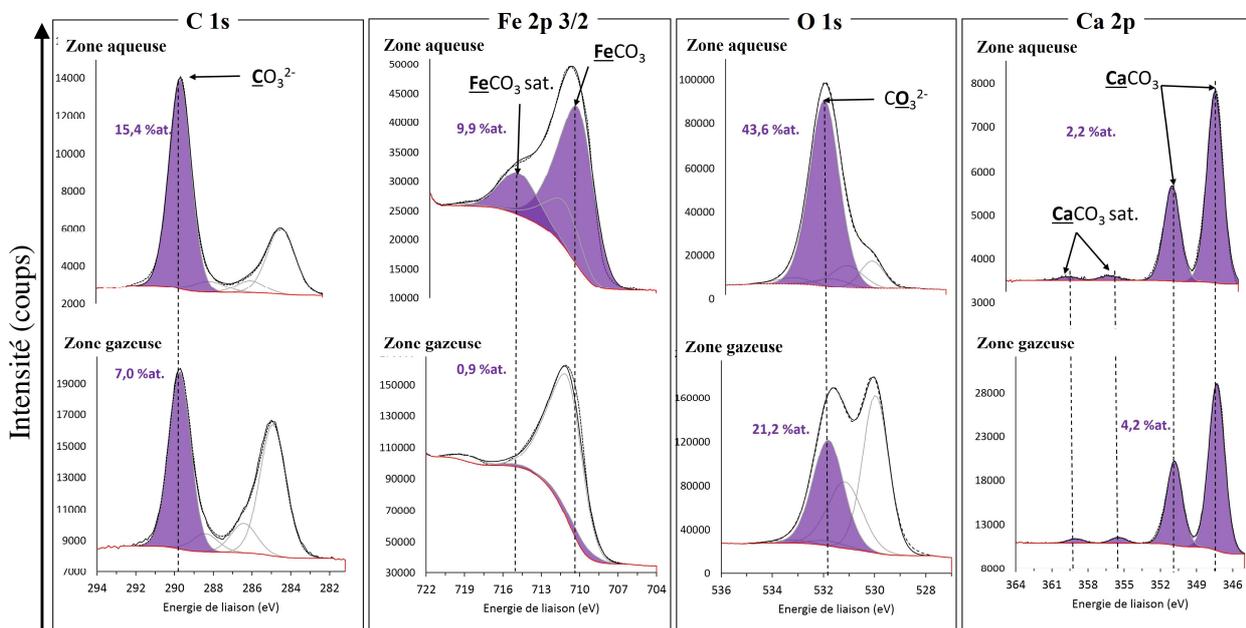
L'échantillon exposé pendant 500 heures à 50°C possède la particularité de présenter une zone corrodée en phase aqueuse et une zone en phase gazeuse, comme nous l'avons



**Figure 4-7.** Evolutions des spectres de cœur du carbone C 1s, de l'oxygène O 1s, du fer Fe 2p3/2 et du calcium Ca 2p de l'échantillon DC01 pour la préparation 4 et différents temps d'exposition au fluide géothermal à 50°C et 2 MPa.

constaté via l'analyse visuelle du coupon. Une analyse spectroscopique de la zone en phase gazeuse a été réalisée au niveau de ce qui semble être une piqûre de corrosion. La Figure 4-8 présente les principales différences observées au niveau spectral entre la zone de corrosion aqueuse et celle en phase gazeuse. La table de composition est donnée en Annexe 4-3.

L'analyse spectrale de la zone présente en phase gazeuse (au niveau d'une piqûre de corrosion) révèle majoritairement la présence de carbonate de calcium mais aussi de carbonate de fer en faible quantité. La présence de carbonate de calcium paraît surprenante en phase gazeuse puisqu'il n'y a pas d'ions calcium. Néanmoins, on observe une présence plus importante de chlore dans cette zone de corrosion en phase gazeuse par rapport à la phase aqueuse (Annexe 4-3). Plusieurs hypothèses pourraient être envisagées pour expliquer ces observations, comme le phénomène de capillarité, la diffusion en phase gazeuse ou encore l'entraînement de gouttelettes d'eau salée du fait de l'agitation dans le réacteur. La présence de  $\text{CaCl}_2$  pourrait ainsi être à l'origine de l'initiation d'une piqûre de corrosion, essentiellement composée par la suite de carbonate de calcium. Les chlorures sont généralement à l'origine de la corrosion localisée, comme l'a montré l'étude bibliographique.



**Figure 4-8.** Evolutions des spectres de cœur du carbone C 1s, du fer Fe 2p3/2, de l'oxygène O 1s et du calcium Ca 2p d'une zone en phase aqueuse et d'une zone en phase gazeuse de l'échantillon DC01 exposé au fluide géothermal à 50°C et 2 MPa pendant 500 heures

### I.3.2.2. Résultats des tests de corrosion à 100°C

Les évolutions des spectres de cœur des éléments carbone, oxygène, fer et calcium de la préparation 4 et de l'échantillon DC01 exposé au fluide synthétique à 100°C et 2 MPa pour différents temps d'exposition (1 heure, 48 heures et 500 heures) sont présentées sur la Figure 4-9. Les tables de composition sont données en Annexe 4-4.

- Pic du carbone :

A partir d'une heure d'exposition à 100°C, l'analyse du spectre C 1s du carbone révèle déjà une modification de la surface par rapport au substrat préparé. En effet, d'une part la composante carbure initialement présente à 282,9 eV n'est plus détectée, contrairement aux trois composantes  $\underline{\text{C}}\text{-C}/\underline{\text{C}}\text{-H}$ ,  $\underline{\text{C}}\text{-O}$  et  $\text{O-}\underline{\text{C}}=\text{O}$  qui sont toujours observables. D'autre part, une nouvelle composante majoritaire (11,6 %at.) est détectée à 289,9 eV. Il s'agit de la composante indiquant la présence de carbonates à la surface de l'échantillon. Cela signifie qu'à 100°C, on détecte la présence de carbonates sur l'acier DC01 dès la première heure d'immersion.

Au bout de 48 heures d'immersion, la contribution de la composante carbonate a augmenté, passant de 11,6 à 16,0 %at.

Lorsque le coupon est exposé pendant 500 heures, il n'y a pas de changement notable au niveau de la déconvolution du spectre. En revanche, on observe une diminution du taux de carbonate détecté à la surface de l'échantillon (16,0 %at. à 48 heures vs. 14,0 %at. à 500 heures).

- Pic de l'oxygène :

A 100°C, le pic de l'oxygène présente 5 composantes dès une heure d'immersion. Quatre d'entre elles localisées à 530, 531, 531,5 et 533 eV pour les environnements oxyde de fer, hydroxydes de fer,  $\underline{\text{O}}\text{-C}=\underline{\text{O}}$  et  $\text{C-}\underline{\text{O}}$  étaient déjà présentes à la surface du substrat avant son exposition. La nouvelle composante détectée à 531,9 eV, associée aux carbonates est majoritaire. La contribution de la composante carbonate de l'oxygène augmente dans un premier temps, passant de 36,6 %at. après 1 heure d'immersion à 44,3%at. pour 48 heures d'exposition. Puis, on observe une diminution après 500 heures d'immersion, avec un taux d'oxygène dans un environnement carbonaté de 38,2 %at. Cette évolution (augmentation puis diminution) est similaire à celle observée sur le spectre du carbone pour la composante carbonate. Les ratios des pourcentages atomiques des composantes carbonatées pour les éléments carbone et oxygène permet de confirmer qu'il s'agit bien d'espèces carbonates :

A 1 heure : %at. [ $\text{CO}_3^{2-}$ ] / %at. [ $\text{CO}_3^{2-}$ ] = 3,2

A 48 heures : %at. [ $\text{CO}_3^{2-}$ ] / %at. [ $\text{CO}_3^{2-}$ ] = 2,8

A 500 heures : %at. [ $\text{CO}_3^{2-}$ ] / %at. [ $\text{CO}_3^{2-}$ ] = 2,7

En revanche, on note que la proportion des oxydes de fer augmente par rapport à l'échantillon immergé 48 heures.

- Pic du fer :

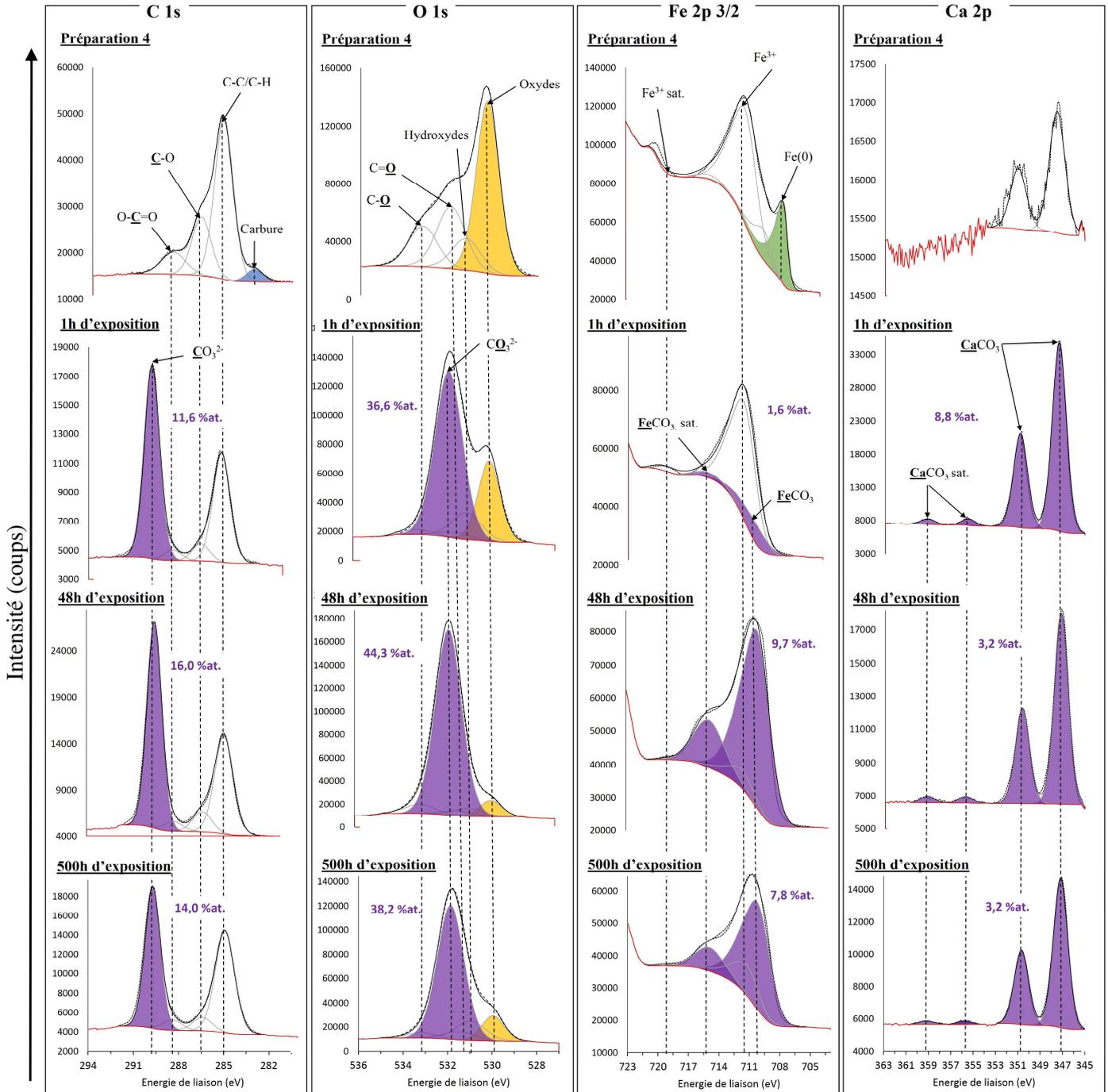
Au bout d'une heure d'immersion, l'analyse du spectre Fe 2p<sub>3/2</sub> de l'acier DC01 montre une première évolution de la surface par rapport à la préparation avec la disparition de la composante fer métal initialement présente à 706,7 eV. Dans ces conditions, il est possible de désommer le spectre par 4 composantes. Le pic principal et son satellite associée, localisés à 711,2 et 719,2 eV correspondent aux oxydes de fer. Le pic principal et son satellite associée, situés à 710,3 et 715 eV représentent le carbonate de fer. On est donc en présence majoritairement d'oxydes de fer avec une faible quantité de carbonate de fer (1,6 %at.).

A deux jours d'exposition à 100°C, l'allure du spectre est modifiée. On observe la présence majoritaire de carbonate de fer (pic principal à 710,3 eV, satellite associé à 715 eV). Le taux du dépôt en surface de carbonate de fer est plus important qu'après 1 heure d'immersion et est estimé à 9,7 %at.

Au bout de 3 semaines d'immersion dans le fluide, l'analyse du coupon montre que le carbonate de fer est toujours présent en majorité par rapport aux oxydes de fer. Néanmoins, le taux de carbonates de fer a diminué par rapport à l'échantillon exposé seulement pendant 48 heures (9,7 %at. à 48h vs. 7,8 %at. à 500h). Cette diminution peut être corrélée à celles observées pour les composantes carbonates du carbone et de l'oxygène. Simultanément, on observe une intensité plus élevée pour la composante du fer oxydé, qui est cohérente avec l'observation d'une augmentation de l'intensité de la composante oxyde de l'oxygène. Ces modifications de surface pourraient s'expliquer par le recouvrement du produit de corrosion  $\text{FeCO}_3$  par une couche d'oxyde. Une étude menée par Heuer et Stubbins<sup>106</sup> a montré que la couche de  $\text{FeCO}_3$  formée à la surface des aciers pouvait s'oxyder en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  lors d'un contact prolongé à l'air. Les résultats obtenus dans cette étude tendent à vérifier cette hypothèse.

• Pic du calcium :

Précédemment, nous avons remarqué que pour la préparation 4, l'intensité de la composante associée à l'élément calcium était très faible (0,3 %at.). A 100°C, au bout d'une heure d'immersion du coupon, on perçoit une nette augmentation de cette intensité sur le spectre Ca 2p du calcium avec le doublet de composantes Ca 2p<sub>3/2</sub> et Ca 2p<sub>1/2</sub> ainsi que les pics



**Figure 4-9.** Evolutions des spectres de cœur du carbone C 1s, de l'oxygène O 1s, du fer Fe 2p<sub>3/2</sub> et du calcium Ca 2p de l'échantillon DC01 pour la préparation 4 et différents temps d'exposition au fluide géothermal à 100°C et 2 MPa

satellites associés. Le signal perçu correspond à la présence de carbonate de calcium à la surface de l'échantillon, on peut quantifier le taux de carbonate de calcium à 8,8 %at.

Après 48 heures d'exposition, on observe les mêmes composantes principales et satellites que précédemment, signifiant également la présence de carbonate de calcium. Néanmoins, le taux du dépôt en surface a diminué (3,2 %at.) par rapport à l'échantillon immergé pendant 1 heure. Cela peut s'expliquer par la présence plus importante de carbonate de fer qui aurait potentiellement recouvert le carbonate de calcium.

L'analyse du spectre de l'échantillon exposé durant 500 heures ne montre pas de différence majeure avec celui exposé pendant 48 heures. Le taux de carbonate de calcium en surface est toujours de 3,2 %at., contrairement au taux de carbonate de fer qui diminue au profit de l'oxyde.

#### I.3.2.3. Influence de la température

Les résultats présentés ci-dessus ont permis d'analyser le phénomène de corrosion de l'acier DC01 à une température donnée pendant différents temps d'immersion afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu.

Ces résultats permettent également de montrer qu'il existe des différences fondamentales dans le processus en fonction de la température d'étude. En effet, la température est l'un des facteurs les plus importants qui influencent la corrosion en présence de CO<sub>2</sub>.

Au bout d'une heure d'exposition au fluide géothermal à 50°C, l'analyse spectrale permet de montrer qu'il s'agit du début du processus électrochimique avec l'oxydation du fer métal et le début de passivation de la surface. En revanche, à 100°C, il y a formation d'un dépôt constitué d'un mélange de carbonate de calcium et de carbonate de fer.

Pour un temps d'exposition de 48 heures, un dépôt de carbonate de calcium est présent sur l'échantillon exposé à 50°C alors qu'il s'agit d'un mélange de carbonate de fer et de carbonate de calcium à 100°C.

Enfin, au bout de 500 heures d'immersion, la nature des dépôts présents à la surface de l'échantillon est identique quelle que soit la température. Ce dépôt consiste en un mélange de carbonate de calcium et carbonate de fer. Notons néanmoins que les résultats obtenus ont permis de mettre en avant une potentielle oxydation de la couche de carbonate de fer obtenue à 100°C en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> après un contact à l'air.

La solubilité du  $\text{CaCO}_3$  est plus grande que celle du carbonate de fer.<sup>103</sup> Néanmoins, initialement en solution, se trouvent de nombreux ions calcium  $\text{Ca}^{2+}$  tandis que les ions  $\text{Fe}^{2+}$  sont absents et ne sont apportés que par l'oxydation du métal lors du processus électrochimique. La précipitation du  $\text{CaCO}_3$  est donc favorisée dans un premier temps sur le substrat. Aussi, la solubilité des phases  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{FeCO}_3$  diminue avec la température, la cinétique des précipitations de ces deux phases se trouvant accélérée à haute température. Ce phénomène permet d'expliquer pourquoi on observe une précipitation de carbonate de calcium et de fer après 1 heure d'immersion à  $100^\circ\text{C}$  et au bout de 48 heures à  $50^\circ\text{C}$  ainsi que du carbonate de fer au bout de 500 heures d'immersion à  $50^\circ\text{C}$  alors qu'il apparaît après seulement 1 heure d'exposition à  $100^\circ\text{C}$ .

### I.3.3. Etude microscopique

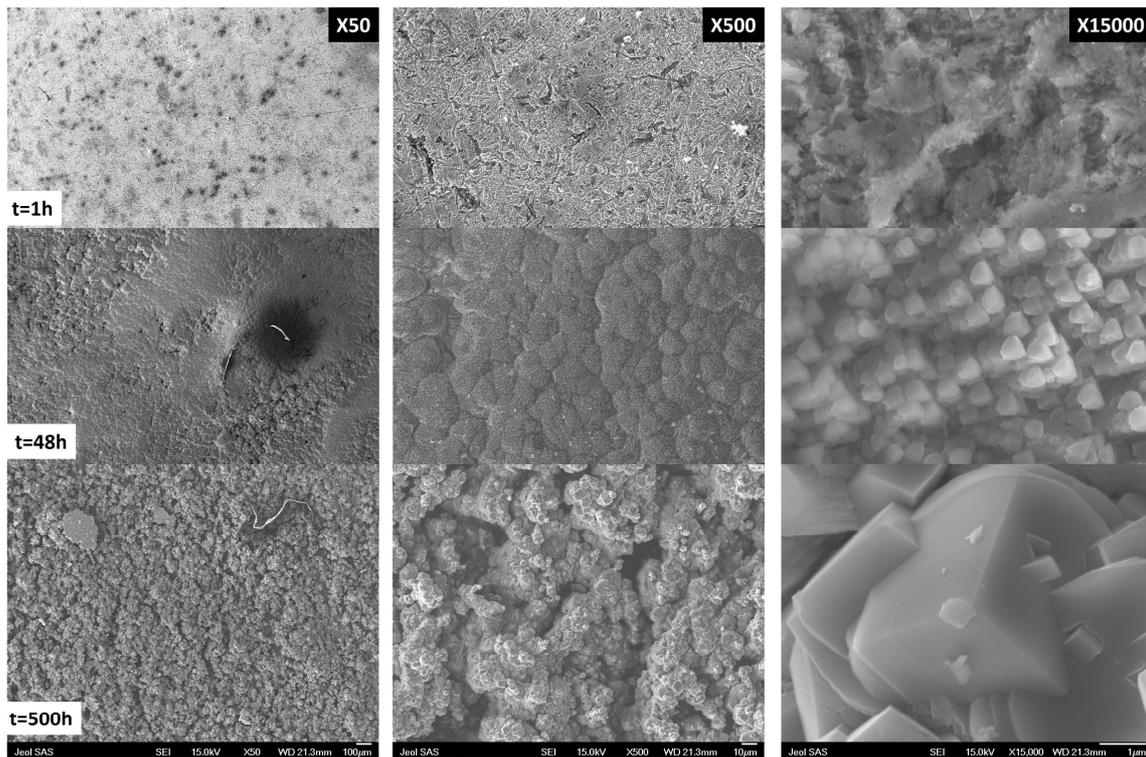
Afin de mieux appréhender les évolutions de surface, une étude complémentaire a été réalisée par Microscopie Electronique à Balayage. Les informations déduites doivent permettre de suivre les dépôts et/ou attaques intervenant en surface du substrat.

#### I.3.3.1. Résultats des tests de corrosion à $50^\circ\text{C}$

La Figure 4-10 présente les morphologies de surface obtenues sur les échantillons exposés à  $50^\circ\text{C}$  pendant différents temps d'immersion.

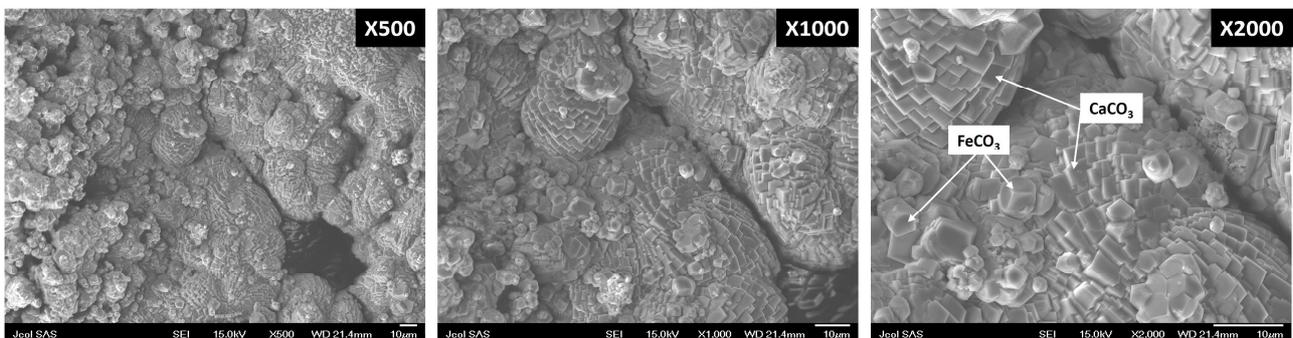
Au bout d'une heure d'exposition, la surface de l'échantillon ne semble pas être recouverte d'un dépôt. En effet, les marques (stries) engendrées par le décapage mécanique sont encore visibles comme on peut le voir sur les clichés avec les grossissements X50 et X500.

Sur les images à grossissements X50 des échantillons immergés pendant 48 et 500 heures, on observe l'apparition d'une couche qui semble de plus en plus épaisse avec le temps d'immersion. Cependant, elle paraît poreuse après 500 heures d'immersion sur le cliché à grossissement X500 avec l'apparition de crevasses bien marquées. Les clichés à plus fort grossissement X15000 permettent de souligner les différences de topographies des échantillons exposés à  $50^\circ\text{C}$  pendant 48 et 500 heures. En effet, au bout de 48 heures d'immersion, la surface est recouverte de petites particules (de l'ordre de  $0,5 \mu\text{m}$ ), qui peuvent être attribuées à la nucléation de cristallites de calcite  $\text{CaCO}_3$ , de structure rhomboédrique.<sup>124</sup> Après 500 heures d'exposition, les particules présentes en surface sont de l'ordre de  $2 \mu\text{m}$  et peuvent être associées à la phase  $\text{FeCO}_3$  de structure hexagonale.<sup>103</sup>



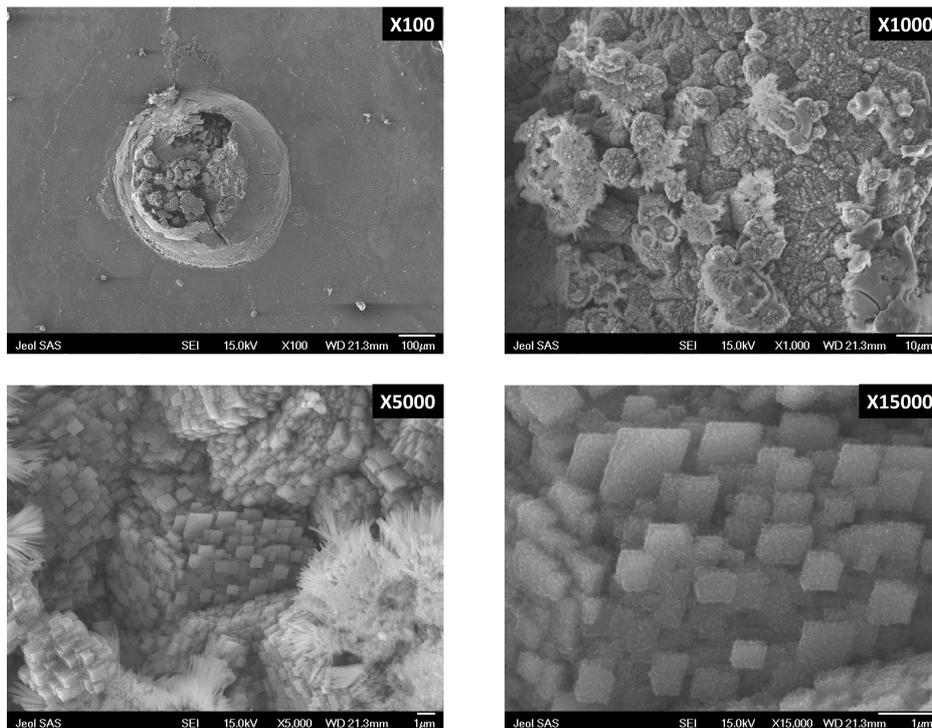
**Figure 4-10.** Images MEB (grandissements X50, X500, X15000) de la surface des échantillons DC01 corrodés à 50°C après 1h, 48h et 500h d'immersion dans le fluide géothermal

Les clichés présentés sur la Figure 4-11 réalisés sur l'échantillon exposé à 50°C pendant 500 heures permettent d'observer la répartition des cristaux à la surface de l'échantillon. On observe que les cristaux caractéristiques des carbonates de fer, se déposent sur la phase carbonate de calcium. Ce résultat permet de conforter les informations obtenues par la spectroscopie XPS qui tendent à montrer que la croissance de la couche de carbonate de calcium est antérieure à celle de carbonate de fer. Des analyses complémentaires de Diffraction des Rayons X (DRX) permettraient de confirmer ces observations.



**Figure 4-11.** Images MEB (grandissements X500, X1000, X3000, X15000) de la répartition des cristaux à la surface de l'échantillon DC01 exposé pendant 500h au fluide géothermal à 50°C

L'analyse microscopique de la zone corrodée de l'échantillon soumis à 50°C pendant 500 heures révèle la présence de piqûres de corrosion, comme le montre la Figure 4-12. Le cliché à grandissement X100 montre une piqûre d'un diamètre d'environ 500 µm. L'imagerie à plus fort grandissement permet de mettre en évidence la présence d'une phase de carbonate de calcium dans la piqûre, confirmant les observations réalisées en XPS.



**Figure 4-12.** Images MEB (grandissements X100, X1000, X5000, X15000) de la surface de la zone de corrosion en phase gazeuse de l'échantillon DC01 exposé pendant 500h au fluide géothermal à 50°C

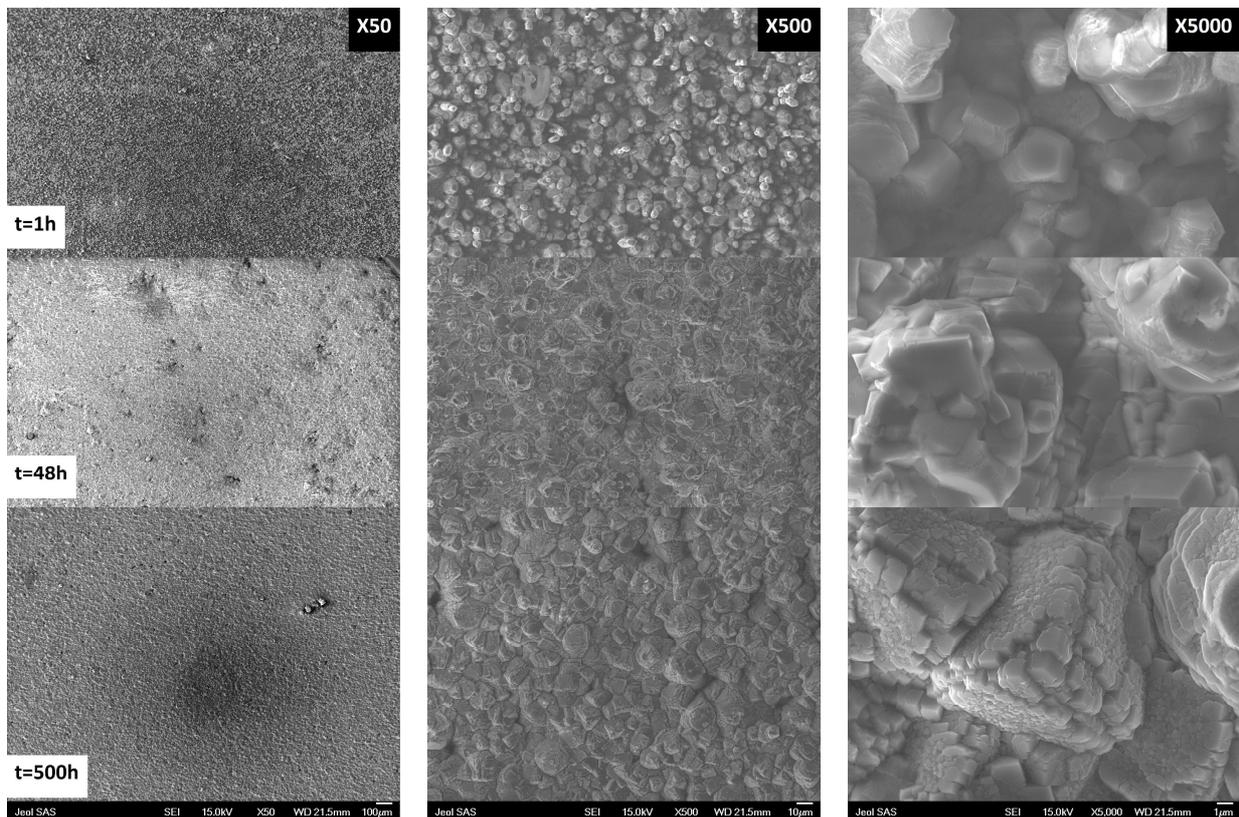
### I.3.3.2. Résultats des tests de corrosion à 100°C

La Figure 4-13 présente les morphologies de surface obtenues sur les échantillons exposés à 100°C pendant différents temps d'immersion.

Quel que soit le temps d'exposition, on remarque la présence d'un dépôt en surface sur les clichés réalisés à faible grandissements (X50 et X500). Cette observation concorde avec les analyses spectroscopiques qui ont révélé la présence de dépôts de carbonates dès 1 heure d'immersion à 100°C. La couche formée par ces dépôts semble de plus en plus compacte et dense avec le temps d'immersion. L'imagerie à grandissement supérieur (X5000) permet de montrer que la taille des cristaux augmente avec le temps d'exposition (5 µm à 500 heures

d'exposition). La croissance des amas de particules semble se faire selon une symétrie hexagonale, comme dans le cas du carbonate de fer.

Dans cette étude, à température élevée, les particules sont de taille plus grande ( $5\ \mu\text{m}$ ) que celles enregistrées à  $50^\circ\text{C}$  (environ  $2\ \mu\text{m}$ ). La couche de produit de corrosion formée à haute température présente également un caractère dense et compact par rapport à celle formée à basse température, qui met en évidence une certaine porosité par la présence de crevasses. Cette densification de la couche à haute température permet de limiter l'influence « nocive » du fluide géothermal et constitue ainsi une barrière contre certaines formes de corrosion, notamment la corrosion localisée. Les couches de produit de corrosion sont généralement poreuses, mais lorsque la température augmente, elles deviennent plus compactes, denses et adhérentes. Par conséquent le taux de corrosion diminue généralement lorsque la température est proche ou supérieure à  $80^\circ\text{C}$ .<sup>62</sup>



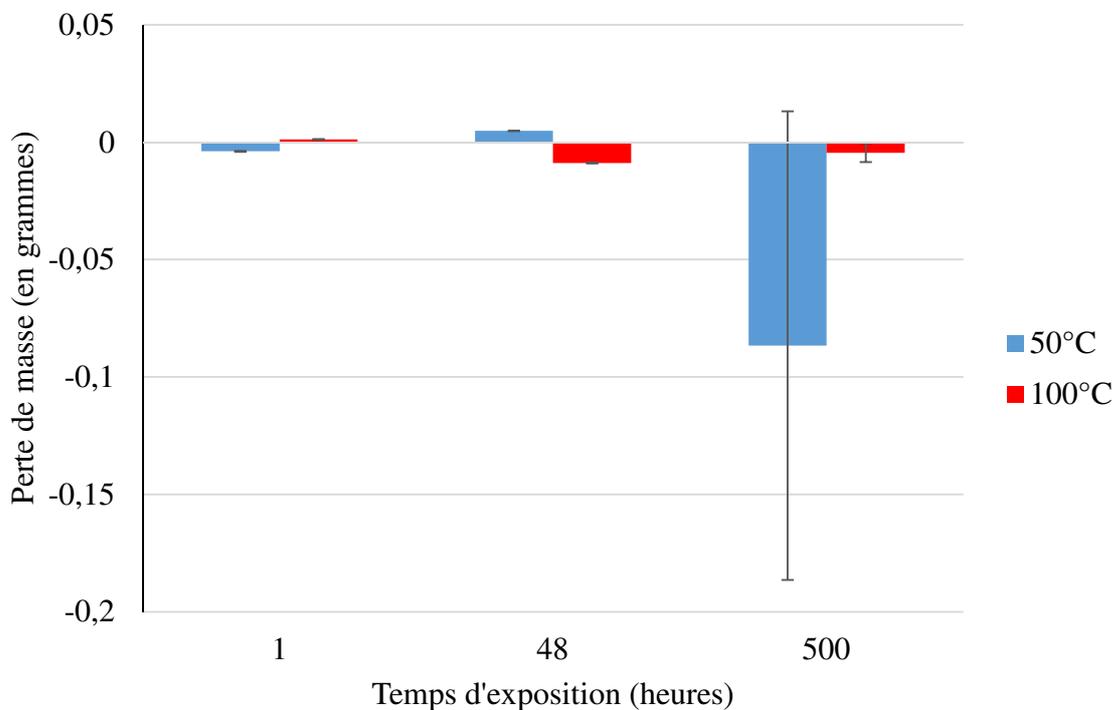
**Figure 4-13.** Images MEB (grandissements X50, X500, X5000) de la surface des échantillons DC01 corrodés à  $50^\circ\text{C}$  après 1h, 48h et 500h d'immersion dans le fluide géothermal

#### I.3.4. Perte de masse

La mesure de perte de masse d'un coupon au cours du temps d'exposition est la plus utilisée pour évaluer la corrosion de matériau. Il est possible d'estimer une vitesse de corrosion à partir de cette perte de masse si les coupons ne présentent pas de marques de corrosion localisée. Pour cela, les produits de corrosion présents à la surface doivent être retirés par

nettoyage chimique selon la norme ASTM G1-03.<sup>91</sup> Le but de cette étude étant de suivre l'évolution de surface des matériaux, l'opération de nettoyage n'a pas été réalisée afin de conserver les produits de corrosion intacts. Une estimation de la vitesse de corrosion n'est donc pas donnée dans cette étude.

Après la préparation de la surface des échantillons, ces derniers sont pesés avant leur exposition. Ils sont à nouveau pesés à la fin de chaque test de corrosion et ne subissent pas de nettoyage chimique. Les mesures de pertes de masses sont réalisées sur deux échantillons issus du même réacteur. Les résultats des mesures de pertes de masse sont reportés sur l'histogramme présenté sur la Figure 4-14.



**Figure 4-14.** Pertes de masse de l'échantillon DC01 exposé au fluide géothermal dans différentes conditions

A 50°C, on observe d'abord une perte de masse de 0,0039 grammes au bout d'une heure d'exposition. Cela peut s'expliquer par le début du processus électrochimique de corrosion qui consiste en l'oxydation du fer métal et le début de la passivation.

Au bout de 48 heures d'exposition à 50°C, la pesée révèle un gain de masse de 0,0048 grammes. Ce gain de masse est potentiellement dû à l'apparition d'une couche de produits de corrosion à la surface de l'échantillon. Les informations fournies par les analyses spectroscopiques et microscopiques ont révélé que dans ces conditions d'exposition, une

couche de carbonate de calcium est en effet présente sur la surface du substrat. La couche de carbonate de calcium formée au bout de 48 heures participe ainsi au gain de masse de l'échantillon.

Concernant les échantillons exposés pendant trois semaines à 50°C, on observe une perte de masse par rapport à l'échantillon exposé pendant 48 heures. Le dépôt de carbonate de calcium précédemment décrit n'a donc a priori pas de caractère protecteur. De plus, les analyses XPS, ont révélé que dans ces conditions expérimentales, une couche de carbonate de fer se forme à la surface de l'échantillon. D'après les analyses microscopiques, cette couche ne semble pas homogène et présente un caractère plutôt poreux. Elle ne permet ainsi pas de constituer une barrière contre la corrosion. Les résultats obtenus dans ces conditions expérimentales présentent de larges barres d'erreur contrairement aux autres échantillons. Une des explications potentielles est la présence de piqûres de corrosion dans les zones exposées en phase gazeuse. Ces piqûres, dont l'initiation a lieu de manière aléatoire, étaient plus importantes sur un des échantillons du réacteur, provoquant ainsi une perte de masse plus importante.

A 100°C au bout d'une heure d'immersion dans le fluide géothermal, on mesure un gain de masse de 0,0012 grammes sur l'échantillon. Ici, comme à 50°C, le processus d'oxydation de l'acier a lieu. Néanmoins, dans ce cas la précipitation de carbonate de calcium et de carbonate de fer est favorisée du fait de la température élevée. Ce gain de masse correspond donc à la formation d'une couche de produit de corrosion à la surface de l'acier, en accord avec les analyses spectroscopiques et microscopiques.

Au bout de 48 heures d'exposition à 100°C, on observe une perte de masse au niveau de l'échantillon. Cette perte de masse peut être associée au déroulement du processus de corrosion malgré la présence d'une couche à la surface de l'échantillon.

Au terme des 500 heures d'immersion dans le fluide géothermal, la perte de masse est de 0,0045 grammes, deux fois plus faible qu'au bout de 48 heures d'exposition (0,0089 grammes). Ce résultat peut être relié au fait qu'une partie de la couche de produit de corrosion formée s'oxyde au contact de l'air et que la couche de passivation  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  constitue une prise en masse au niveau du matériau puisque la masse molaire de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est supérieure à celle du carbonate de fer.

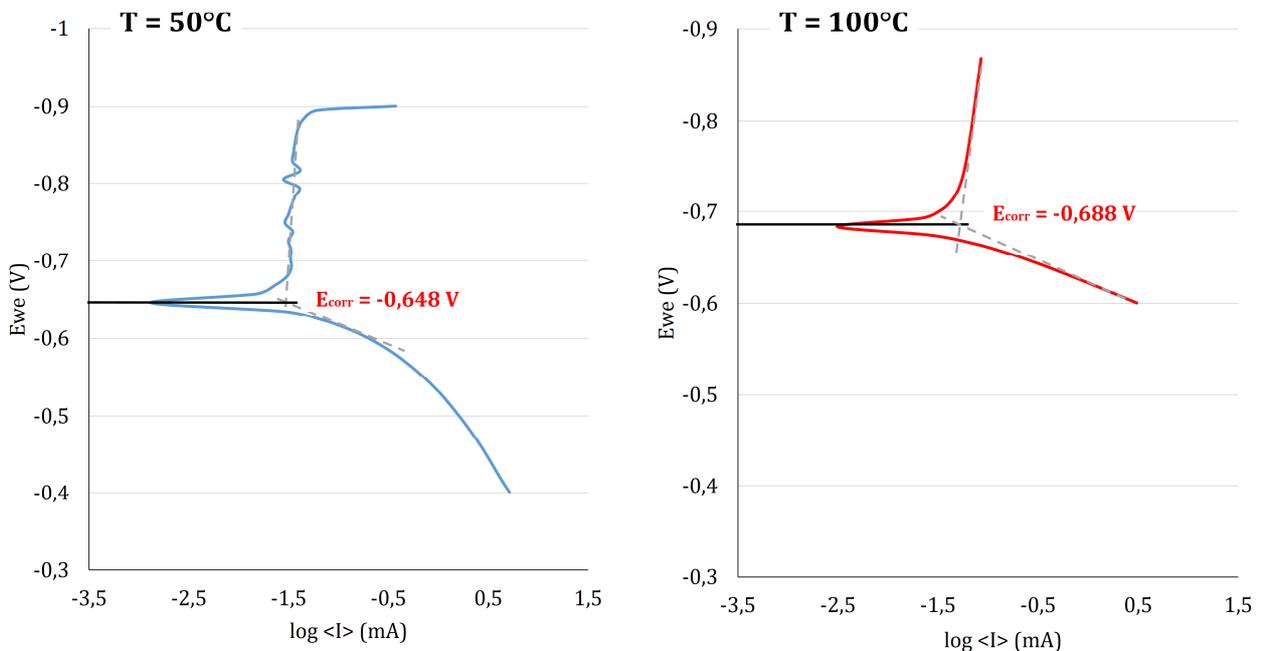
#### I.4. Etude électrochimique

Afin de compléter ce travail sur l'étude de la réactivité de surface d'un acier doux en milieu géothermal, des essais électrochimiques ont été réalisés. Ils visent à donner des informations de manière instantanée sur la résistance à la corrosion des matériaux.

Le dispositif utilisé ne permettant pas de travailler sous pression, la corrosion des matériaux a été étudiée dans des solutions aqueuses salées constitués de  $1,2 \text{ mol.kgw}^{-1}$  de NaCl et  $0,2 \text{ mol.kgw}^{-1}$  de  $\text{CaCl}_2$  sous atmosphère d'azote.

Les résultats obtenus pour l'acier DC01 exposés à l'eau salée synthétique à 50 et 100°C sont présentés sur la Figure 4-15.

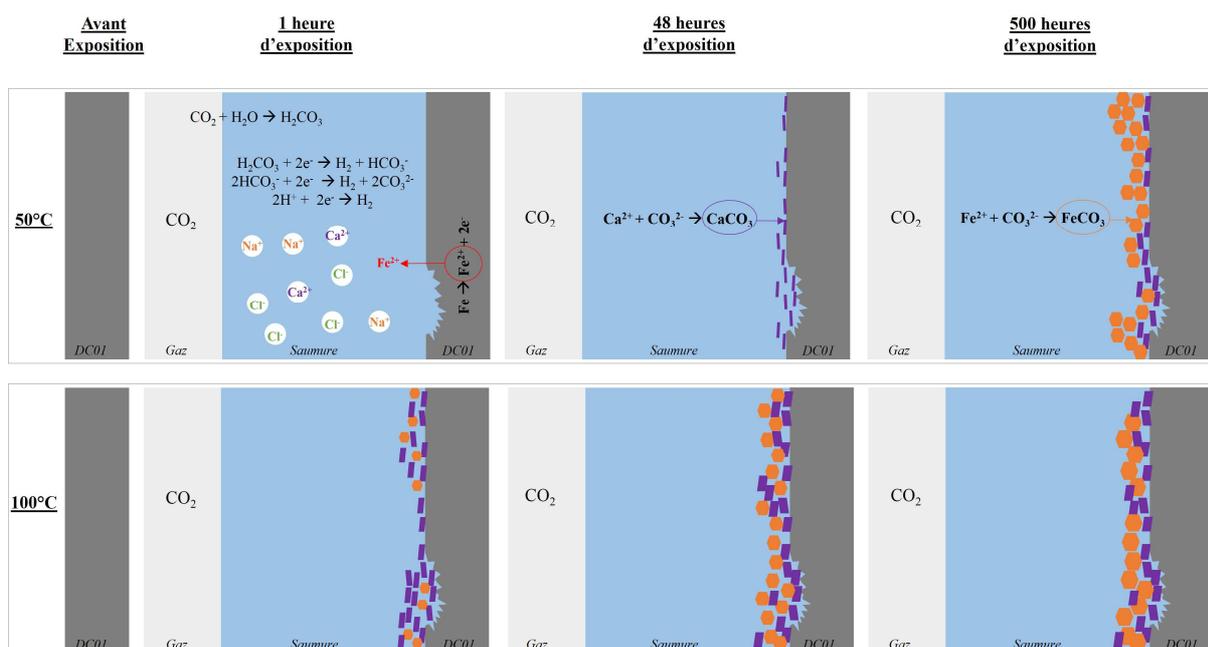
Le potentiel de corrosion  $E_{corr}$  mesuré à 100°C est de -0,688 V. Il est inférieur à celui déterminé à 50°C, qui est de -0,648 V. Cela signifie que la corrosion sera plus sévère à haute température. Ce résultat est cohérent puisque les résultats de l'étude bibliographique avaient montré que la vitesse de corrosion augmente généralement avec la température.<sup>61</sup> De plus, dans le cas de ces mesures électrochimiques, les analyses ont été réalisées en absence de  $\text{CO}_2$ . Il n'y a donc pas de possibilité de former de couches de carbonates pouvant induire une barrière protectrice contre la corrosion.



**Figure 4-15.** Courbes de Tafel de l'acier DC01 à 50 et 100°C dans l'eau synthétique

Les analyses électrochimiques réalisées sur l'acier au carbone DC01 dans la saumure en absence de dioxyde de carbone à 50 et 100°C ont montré que la corrosion était plus sévère à haute température. Néanmoins, les observations obtenues à l'issue des tests de laboratoire dans les autoclaves sont différentes. En effet, lors des tests de vieillissement, les coupons d'acier ont été exposés différents temps à une saumure saturée en CO<sub>2</sub> (2 MPa) à 50 et 100°C. La présence de dioxyde de carbone modifie le comportement observé lors des tests électrochimiques. Les techniques de caractérisation spectroscopique et microscopique ont ainsi révélé la présence de produit de corrosion à la surface des échantillons. Les résultats de cette étude permettent de montrer que ces produits sont de nature carbonate (calcite CaCO<sub>3</sub> et sidérite FeCO<sub>3</sub>). De plus, il a été mis en évidence que la couche formée à haute température était plus dense et plus compacte que celle présente à basse température, ralentissant le phénomène de corrosion.

L'étude a également permis de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu dans la formation de ces dépôts, schématisés sur la Figure 4-16. A 50°C et 1 heure d'exposition, c'est le début du processus de corrosion avec la dissolution du fer en ions Fe<sup>2+</sup>. Au bout de 48 heures d'immersion, un dépôt de calcite avec des cristaux de taille 0,5 µm est présent à la surface de l'échantillon. Après 500 heures, c'est un mélange de CaCO<sub>3</sub> et FeCO<sub>3</sub> qui recouvre la surface de l'échantillon. Cette couche possède un caractère poreux. A 100°C, les mécanismes mis en jeu sont similaires à ceux observés à 50°C mais leur cinétique est accélérée. Par conséquent, la présence d'une couche constituée de CaCO<sub>3</sub> et FeCO<sub>3</sub> est détectée dès la première heure d'exposition du coupon. La taille des cristaux augmente avec le temps d'immersion rendant cette couche dense plutôt protectrice.



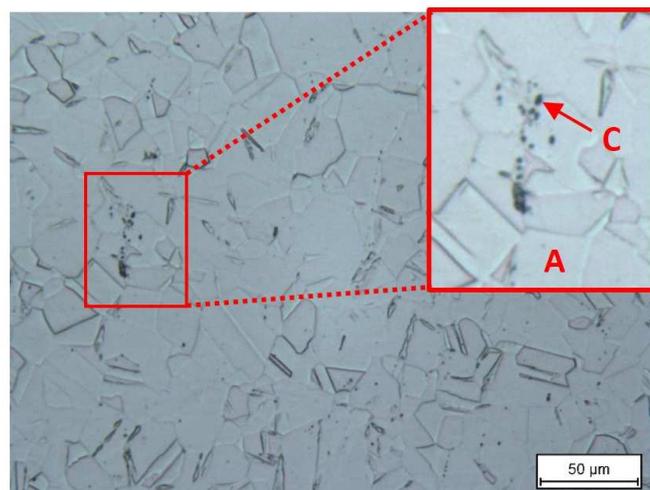
**Figure 4-16.** Mécanisme de corrosion de l'acier au carbone DC01 dans le fluide géothermal

## II. Etude de l'acier inoxydable 304L

Les tests de corrosion ont également été menés sur un acier inoxydable 304L pour évaluer sa résistance à la corrosion dans les systèmes CO<sub>2</sub>-saumures. Un contrôle visuel et des analyses spectroscopiques couplées aux mesures de pertes de masse ont été réalisés notamment pour identifier les produits de corrosion présents à la surface du matériau.

### II.1. Microstructure de l'acier inoxydable 304L

La microstructure de l'acier inoxydable 304L révélée par microscopie optique est présentée sur la Figure 4-17. Cette microstructure consiste en des grains d'austénite (A) de diamètre moyen de 15,5 µm. Comme pour l'acier au carbone DC01, certaines particules sombres sont visibles et pourraient être attribuées à des phases carbures (C). Ces résultats sont cohérents avec la composition de cet acier et particulièrement ses teneurs en chrome et nickel. En effet, l'étude bibliographique avait permis de montrer que généralement au-delà de 12 %wt de chrome dans l'acier allié, le matériau possédait une microstructure ferritique. Cependant une quantité de nickel supérieure à 8 %wt permettait d'obtenir une microstructure austénitique. Dans le cas de l'acier inoxydable 304L utilisé dans cette étude, sa teneur en chrome est de 17,6 %wt et celle en nickel est de 8,8 %wt. Par conséquent, il est cohérent que ce matériau possède une microstructure austénitique.



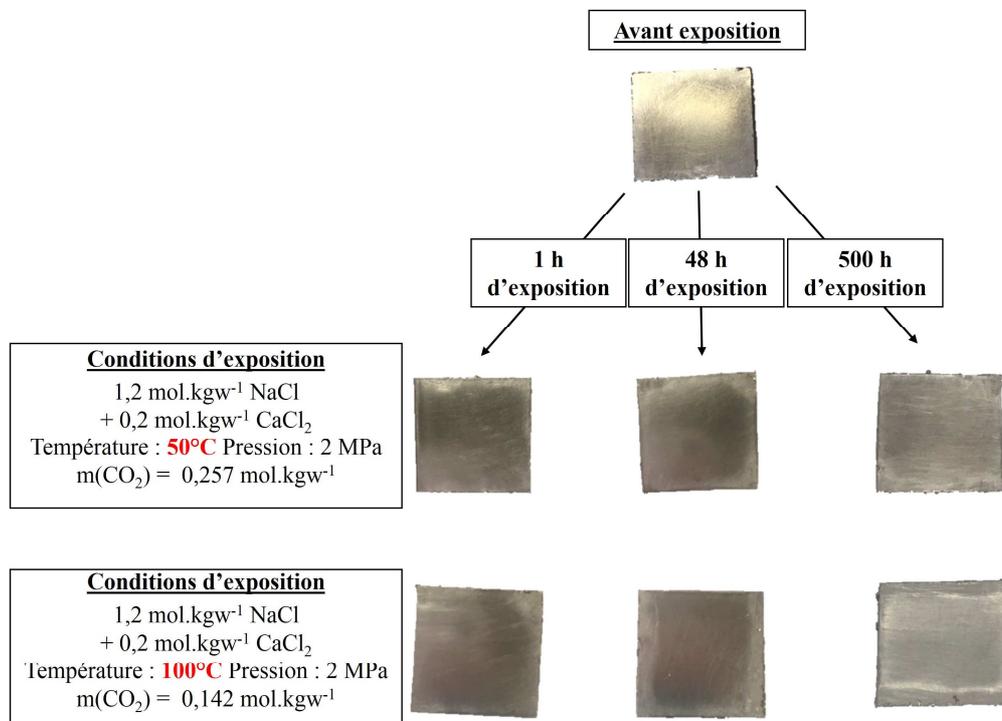
**Figure 4-17.** Micrographe présentant la microstructure austénitique de l'acier inoxydable 304L

## II.2. Etude de la corrosion des coupons

### II.2.1. Analyse visuelle des coupons

Avant d'analyser la surface des coupons avant et après exposition par spectroscopie XPS, nous avons comparé les aspects visuels.

La Figure 4-18 montre les photographies des échantillons d'acier inoxydable 304L avant et après différents temps d'exposition au fluide géothermal composé de la saumure synthétique constituée de  $1,2 \text{ mol.kgw}^{-1}$  de NaCl et  $0,2 \text{ mol.kgw}^{-1}$  de  $\text{CaCl}_2$  et saturée en  $\text{CO}_2$  (2 MPa) à  $50^\circ\text{C}$  et  $100^\circ\text{C}$ . L'analyse visuelle ne permet pas d'observer une différence dans l'aspect des coupons avant et après leur exposition. En effet, les coupons après leur immersion pendant 1, 48 ou 500 heures à 50 ou  $100^\circ\text{C}$  possèdent toujours un aspect « brillant » similaire à celui observé avant leur immersion. Cet aspect était notamment dû à l'étape de décapage. On observe par ailleurs encore les « stries » issues de l'étape de décapage mécanique sur les échantillons exposés pendant 500 heures. L'absence de dépôt et de changement d'aspect ne permet cependant pas de conclure qu'il n'y a pas de modification de la chimie de surface. Ces informations ne peuvent pas être déduites d'une analyse visuelle et seront ainsi étudiées lors des analyses spectroscopiques réalisées sur les coupons.



**Figure 4-18.** Photographies des coupons avant et après exposition au fluide géothermal saturé en  $\text{CO}_2$  à 50 et  $100^\circ\text{C}$  pendant différents temps d'exposition

## II.2.2. Analyse XPS

### II.2.2.1. Résultats de la préparation des coupons

Les coupons d'acier inoxydable 304L ont été préparés de la même façon que l'échantillon d'acier doux DC01, à l'aide de la préparation 4 de manière à pouvoir comparer les effets du fluide sur le matériau. Des analyses spectroscopiques ont été réalisées sur l'échantillon ainsi préparé pour connaître la chimie de surface des échantillons avant leur exposition au fluide. Les éléments carbone, oxygène, fer, calcium, chlore, sodium, azote et silicium ont été enregistrés comme pour l'acier au carbone DC01 ainsi que les éléments d'alliages principaux comme le chrome et le nickel. Les spectres de cœur des principaux éléments tels que le carbone, le silicium, l'oxygène, le fer, le chrome et le nickel sont présentés sur la Figure 4-19. La table de composition pour cette préparation de surface est disponible dans l'Annexe 4-5.

- Pic du carbone :

Sur le spectre du carbone C 1s de l'acier inoxydable 304L avant son exposition, on observe la présence de quatre composantes représentatives de différents environnements.

A 282,9 eV on trouve la composante associée au carbure de silicium. Cette composante résulte de l'inclusion de grain de SiC issu du papier abrasif utilisé pour le décapage mécanique. On retrouve ensuite les environnements  $\underline{\text{C}}\text{-C}/\underline{\text{C}}\text{-H}$  à 285,0 eV,  $\underline{\text{C}}\text{-O}$  à 286,5 eV et  $\text{O}-\underline{\text{C}}=\text{O}$  à 288,5 eV.

- Pic du silicium :

Le spectre XPS Si 2p du silicium présente deux composantes. L'une présente à 100,5 eV est caractéristique de la présence de carbure de silicium. On remarque d'ailleurs que le ratio  $\%at. [\underline{\text{Si}}\text{-C}] / \%at. [\text{Si}-\underline{\text{C}}] = 1$ . L'autre composante, localisée à 102,0 eV est représentative d'environnements organiques autour du silicium.

- Pic de l'oxygène :

Le spectre O 1s de l'oxygène pour l'acier 304L, avant son exposition, est présenté sur la Figure 4-19. Ce spectre révèle la présence de quatre composantes représentatives des différents environnements chimiques.

A 530,1 eV, on trouve la composante caractéristique des oxydes métalliques. A 531,2 eV, la deuxième composante correspond aux hydroxydes métalliques. Les composantes  $\underline{\text{O}}\text{-C}=\underline{\text{O}}$  et  $\text{C}-\underline{\text{O}}$  sont localisées respectivement à 531,7 et 533,0 eV.

- Pic du fer :

Le spectre Fe 2p<sub>3/2</sub> du fer révèle, quant à lui, la présence de cinq composantes identiques à celles observées pour l'acier au carbone DC01. A 707 eV, on trouve la composante associé au fer métal Fe<sup>0</sup>. Les composantes présentes à 709,1 et 714,7 eV sont caractéristiques du pic principal et du pic satellite du Fer(II) tandis que les composantes du pic principal et du satellite du Fer(III) sont détectées à 711 et 719 eV.

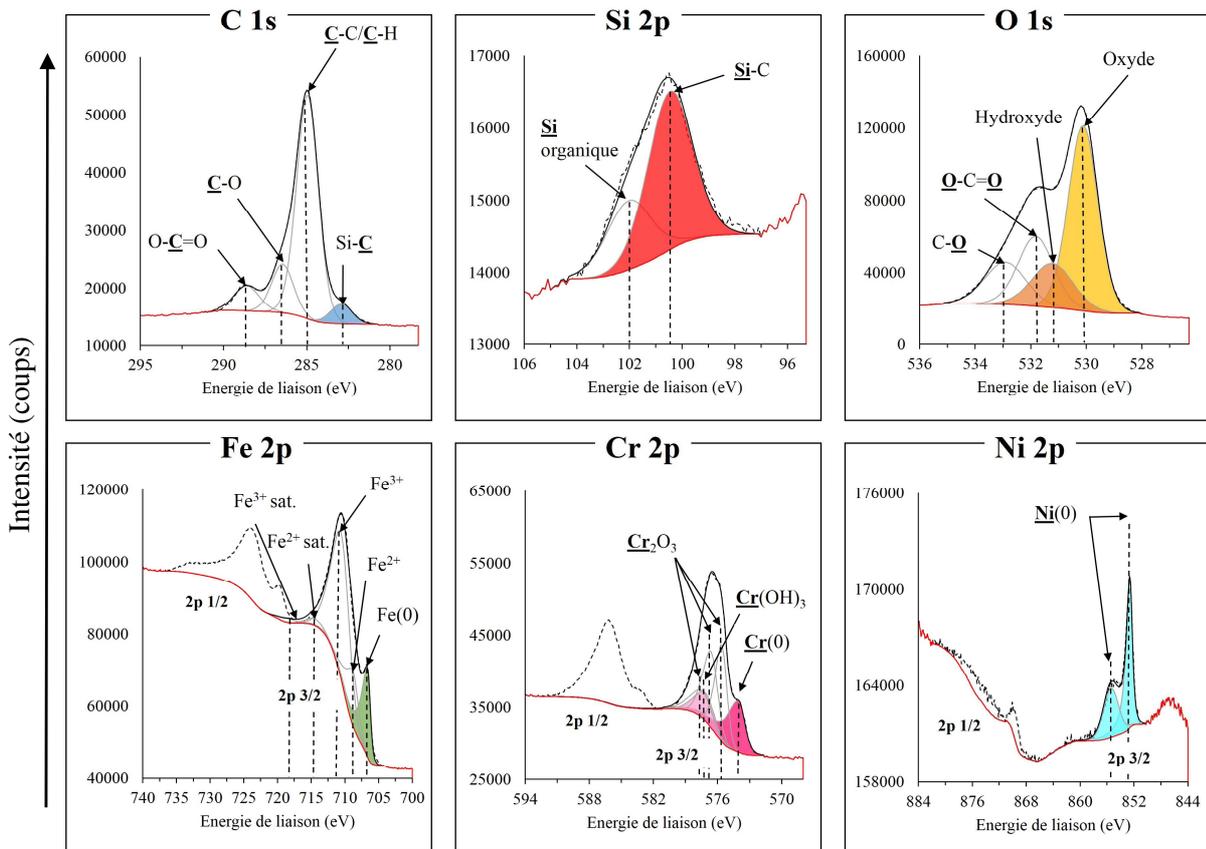
- Pic du chrome :

L'acier inoxydable 304L contient des éléments d'alliage dont le rôle est d'apporter une meilleure résistance à la corrosion. Parmi ces éléments, on trouve le chrome.

Le spectre XPS Cr 2p de l'élément chrome est présenté sur la Figure 4-19. Comme pour les spectres du fer ou du calcium décrits précédemment, le spectre Cr2p du chrome possède un doublet de composantes (Cr 2p<sub>3/2</sub> et Cr 2p<sub>1/2</sub>) du au couplage spin-orbite. Ces deux composantes sont ici distantes de 9,4 eV. Les composantes représentatives des environnements chimiques ne seront ici traitées que pour la composante Cr 2p<sub>3/2</sub>. Le pic Cr 2p<sub>3/2</sub> a été déconvolué à l'aide de cinq composantes représentatives de trois environnements chimiques différents, comme suggéré par Biesinger et al.<sup>109</sup> En effet, la composante à 574,4 eV est représentative du chrome métal Cr<sup>0</sup>. Les composantes à 576, 577 et 577,8 eV correspondent aux oxydes de chrome Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cette couche d'oxyde de chrome présente à la surface du matériau a pour but de protéger le matériau contre la corrosion. Enfin la composante présente à 577,5 eV pourrait correspondre aux hydroxydes de chrome Cr(OH)<sub>3</sub>.<sup>109</sup>

- Pic du nickel :

L'autre élément d'alliage principal présent dans l'acier inoxydable 304L est le nickel. Le pic du nickel 2p présente également deux composantes Ni 2p<sub>3/2</sub> et Ni 2p<sub>1/2</sub> distantes d'environ 17 eV. Seule la composante 2p<sub>3/2</sub> est déconvoluée dans la suite de la discussion. Sur le spectre du Ni 2p<sub>3/2</sub>, on observe la présence d'un pic principal situé à 853 eV caractéristique du nickel métal Ni<sup>0</sup> et son pic satellite situé à 855,8 eV, comme l'ont montré Biesinger et al.<sup>109</sup>



**Figure 4-19.** Spectres de cœur du carbone C 1s, du silicium Si 2p, de l'oxygène O 1s, du fer Fe 2p, du chrome Cr 2p et du nickel Ni 2p pour l'acier inoxydable 304L ayant subi la préparation 4

II.2.2.2. Résultats des tests de corrosion à 50°C

Cette partie est consacrée à la discussion des résultats d'analyses de surface des coupons d'acier inoxydable 304L exposés au fluide géothermal (eau salée saturée en CO<sub>2</sub>) à 50°C et 2 MPa pendant différents temps d'immersion. Les zones énergétiques enregistrées sont identiques à celles étudiées pour le coupon avant son exposition. Cependant, dans la suite de cette discussion, nous avons choisi de ne présenter que les résultats concernant le carbone, le fer, le chrome et l'oxygène dont les évolutions sont les plus remarquables. Les évolutions des spectres de cœur de ces quatre éléments sont présentées sur la Figure 4-20. Les tables de composition sont reportées dans l'Annexe 4-6.

- Pic du carbone :

Sur les spectres de cœur C 1s du carbone, on observe toujours la présence des quatre composantes précédemment observées sur le coupon avant son exposition. Ces quatre composantes situées à 282,9, 285,0, 286,5 et 288,5 eV sont respectivement caractéristiques des environnements Si-C, C-C/C-H, C-O et O-C=O. Ici, on remarque que contrairement à l'acier

doux DC01, la composante carbure ne disparaît pas des spectres. Cela peut signifier qu'il n'y a pas de formation de produit de corrosion ou que la couche formée par ceux-ci n'est pas d'une épaisseur suffisante pour masquer le signal des carbures.

Sur les trois spectres enregistrés après 1 heure, 48 heures et 500 heures d'exposition, on observe également l'apparition d'une nouvelle composante située à 289,9 eV. Cette composante est représentative de la présence d'espèces carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$  à la surface de l'échantillon. De plus, la contribution de cette composante augmente avec le temps d'exposition, passant de 2,0 %at. au bout d'une heure d'immersion à 3,2 %at. après 48 heures d'immersion. On observe une stabilisation 3,1 %at. au bout de 500 heures d'exposition.

- Pic du fer :

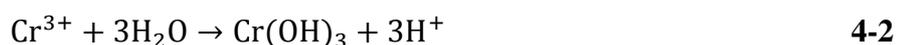
Une évolution significative est visible sur le spectre XPS du fer Fe 2p<sub>3/2</sub>. En effet, l'analyse spectrale de l'échantillon avait permis de mettre en avant la présence de cinq composantes : Fe<sup>0</sup> ainsi que les pics principaux de Fe(II) et Fe(III) avec leurs pics satellites associés. Pour les échantillons corrodés, on détecte toujours la composante du fer métal dont le taux diminue de 1,9 à 1,0 %at. entre la préparation 4 et l'échantillon immergé pendant 1 heure. La proportion se stabilise ensuite à cette valeur pour les temps d'exposition plus longs. Cette diminution peut notamment s'expliquer par le début du processus de corrosion avec la dissolution du fer métal.

Parallèlement, les composantes principales et satellites du Fe<sup>2+</sup> ne sont plus détectées et celles du Fe<sup>3+</sup> sont toujours visibles mais leur proportion a considérablement diminué (de 4,5 à 0,3 %at. entre la préparation 4 et l'échantillon exposé pendant 500 heures). Cela pourrait s'expliquer par le recouvrement de la surface par un dépôt de corrosion diminuant la perception de ces signaux. Néanmoins, la composante fer métal étant toujours visible, cette hypothèse semble peu probable. Cette diminution d'intensité pourrait ainsi être due à une attaque de la couche de passivation d'oxydes de fer présente à l'extrême surface du matériau.

On peut également noter l'apparition d'un pic principal à 710,3 eV et de son satellite associé à 715,0 eV, caractéristiques de la présence de carbonate de fer à la surface de l'échantillon. Un dépôt de sidérite FeCO<sub>3</sub> serait donc présent à la surface de l'échantillon dès 1 heure d'immersion. La contribution de la composante varie peu aux temps d'immersion plus longs et se situe autour de 1,0 %at. pour tous les échantillons.

- Pic du chrome :

L'analyse du spectre de l'échantillon avant son exposition avait mis en avant la présence de 5 composantes caractérisant 3 environnements chimiques différents : le chrome métal, les hydroxydes de chrome  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et les hydroxydes de chrome  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Toutes ces composantes sont également présentes sur les spectres des échantillons immergés à  $50^\circ\text{C}$  pendant différents temps. L'analyse quantitative montre que les contributions des composantes Cr métal et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sont plutôt stables en fonction des temps d'immersion. En revanche, on observe une nette augmentation de la composante associée aux oxydes de chrome. Elle passe de 0,4 %at. avant exposition à 2,5 %at. pour l'échantillon exposé 1 heure et se stabilise autour de 6,5 %at. après 48 et 500 heures d'exposition. Il semblerait donc qu'une couche d'hydroxyde de chrome se forme à la surface de l'échantillon selon le mécanisme suivant<sup>128-130</sup> :

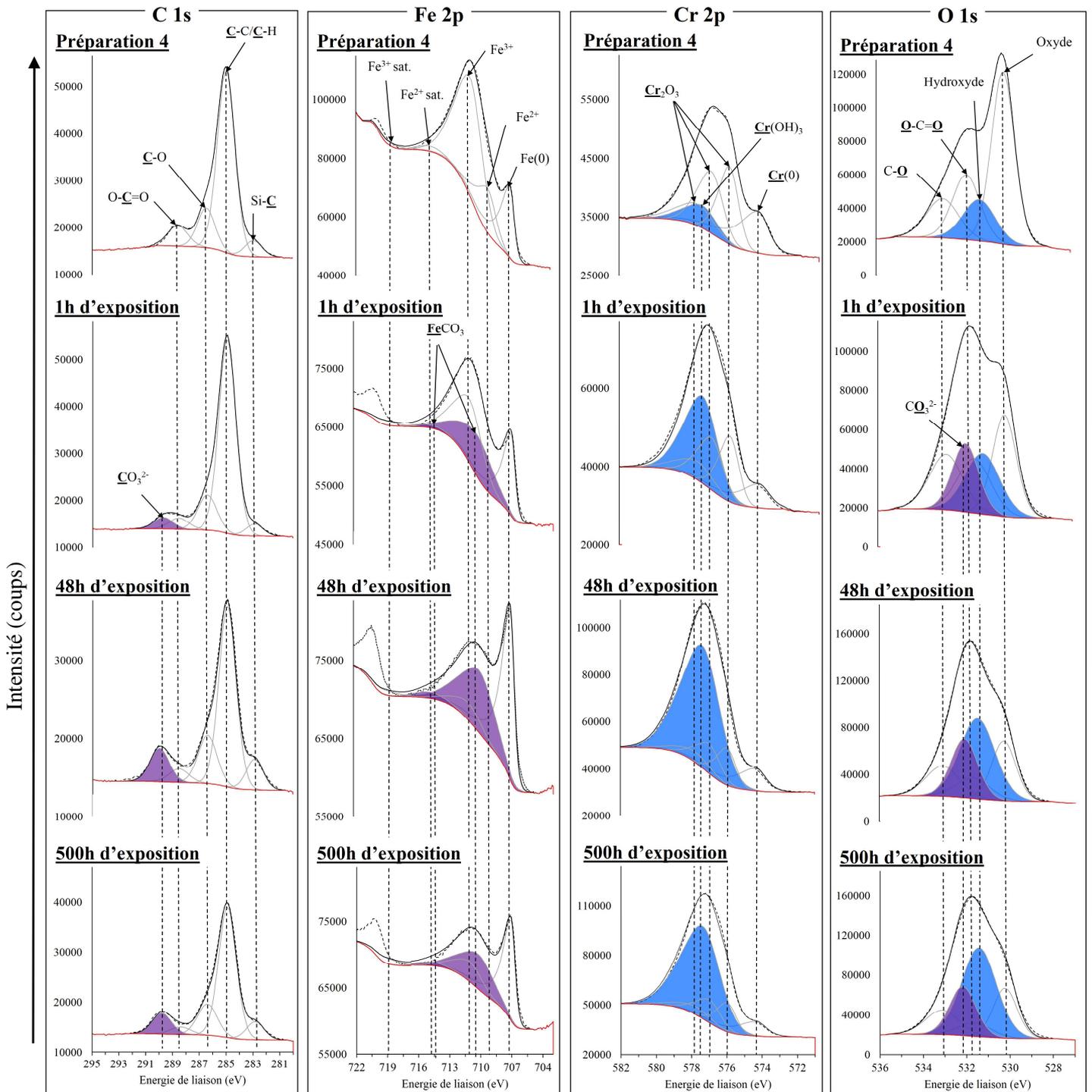


- Pic de l'oxygène :

Le spectre O 1s de l'oxygène présente les modifications les plus significatives entre l'échantillon avant et après son exposition au fluide géothermal. On observe d'abord une diminution nette du taux d'oxydes métalliques à la surface de l'échantillon. En effet, elle passe de 20,2 %at. avant exposition à 10,7 %at. pour l'échantillon immergé pendant 1 heure et jusqu'à 9,3 %at. pour l'échantillon immergé 500 heures dans le fluide. Cette observation renforce celle faite au niveau des composantes  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  du spectre du fer et pourrait confirmer l'attaque de la couche d'oxydes de fer présente en surface de l'échantillon.

On remarque par ailleurs une forte augmentation du taux d'hydroxydes qui passe de 6,8 %at. pour la préparation à 24,0 %at. à la surface l'échantillon exposé pendant 500 heures au fluide géothermal à  $50^\circ\text{C}$ . Cela tend également à appuyer les précédentes observations faites sur le spectre du chrome et à confirmer la présence d'une couche d'hydroxyde de chrome à la surface de l'acier inoxydable 304L.

Enfin, on notera également l'apparition d'un pic dès 1 heure d'exposition autour de 532 eV associée à des atomes d'oxygène des espèces carbonates. La contribution de ce pic augmente au bout de 48 heures d'exposition puis stagne autour de 10 %at. pour 500 heures d'immersion du coupon.



**Figure 4-20.** Evolutions des spectres de cœur du carbone C 1s, du fer Fe 2p<sub>3/2</sub>, du chrome Cr 2p<sub>3/2</sub> et de l'oxygène O 1s de l'échantillon 304L pour la préparation 4 et différents temps d'exposition au fluide géothermal à 50°C et 2 MPa

### II.2.2.3. Résultats des tests de corrosion à 100°C

De la même manière que pour l'acier au carbone, l'acier inoxydable a été soumis à un fluide géothermal à 100°C et 2 MPa afin d'évaluer l'influence de la température sur la corrosion de ce matériau dans un environnement agressif. Les résultats des analyses XPS sur les coupons d'acier inoxydable 304L exposés à 100°C sont présentés sur la Figure 4-21 et dans l'Annexe 4-7.

- Pic du carbone :

Pour les échantillons exposés au fluide géothermal à 100°C, on observe assez peu de différence avec ceux exposés à 50°C. En effet, les composantes carbures sont toujours visibles et ce, quel que soit le temps d'immersion.

On note aussi la présence de la composante carbonate dès 1 heure d'immersion. La contribution de cette composante est stable autour de 2 %at. entre 1 et 48 heures puis diminue lors d'une exposition plus prolongée pendant 500 heures.

- Pic du fer :

Là encore, le spectre du fer présente assez peu de différences avec celui des échantillons exposés à 50°C. Le fer métal est toujours visible à la surface de tous les échantillons (1, 48 et 500 heures). Les composantes du  $\text{Fe}^{2+}$  ne sont plus détectées et l'intensité de celles du  $\text{Fe}^{3+}$  diminue pour des temps d'immersion de 1 et 48 heures, laissant penser à l'attaque de la couche d'oxydes de fer présente en surface. Néanmoins on remarque une légère augmentation du taux de  $\text{Fe}^{3+}$  au bout de 500 heures.

Concernant les carbonates, on remarque leur apparition dès 1 heure d'immersion du coupon dans le fluide géothermal et une diminution de leur intensité pour 500 heures d'exposition, ce qui correspond aux observations réalisées sur le spectre C 1s.

- Pic du chrome :

L'évolution du spectre du chrome Cr 2p<sub>3/2</sub> pour l'acier inoxydable avant et après son exposition au fluide géothermal à 100°C est similaire à celle observée à 50°C. En effet, les composantes  $\text{Cr}^0$  et oxydes de chrome sont détectées et présente un taux en surface relativement stable en fonction du temps d'exposition. En revanche, on observe une nette augmentation de la contribution de la composante hydroxyde de chrome  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  qui passe de 0,4 %at. pour la

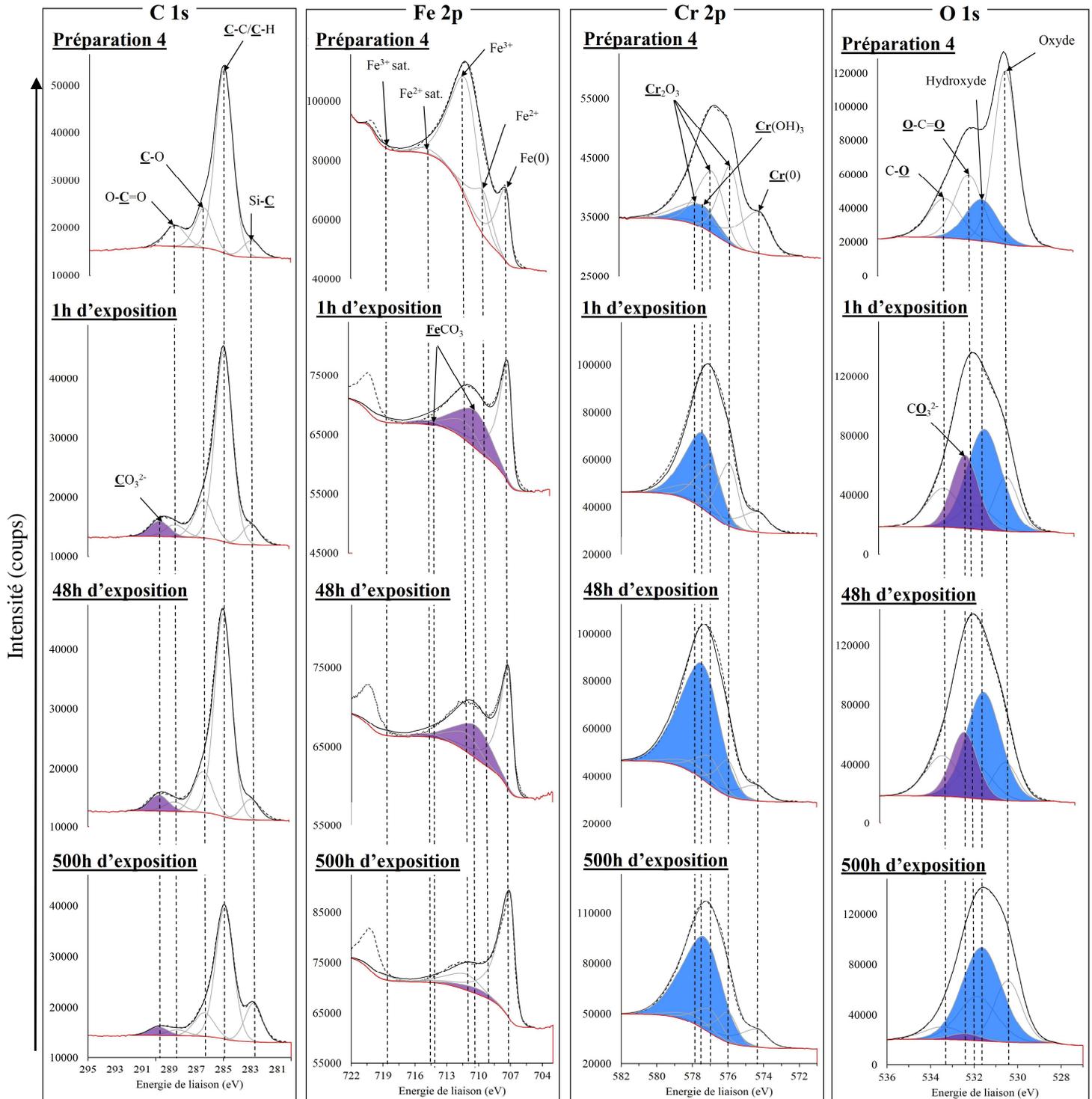
préparation 4 à 6,7% at. pour l'échantillon immergé 500 heures à 100°C. On peut ainsi faire l'hypothèse de la formation d'une couche d'hydroxyde de chrome à la surface du matériau.

- Pic de l'oxygène :

Sur le spectre O 1s de l'oxygène, on observe les mêmes composantes que sur l'échantillon corrodé à 50°C. Le taux d'hydroxydes présents à la surface de l'échantillon augmente avec le temps d'exposition, confirmant les observations réalisées sur le spectre du chrome et la formation d'une couche de produit de corrosion de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ .

Concernant la composante oxyde, on observe globalement une diminution de son intensité après 1 heure et 48 heures d'immersion et une légère augmentation de 5,0 à 7,5 %at. entre 48 et 500 heures de test. Une fois de plus, ces informations corroborent à celles enregistrées sur le pic du fer. A l'inverse, le taux d'espèces carbonates observé sur le spectre est plutôt stable entre 1 et 48 heures d'exposition puis diminue pour 500 heures d'exposition, rejoignant ce qui avait été dit pour les composantes carbonates du spectre C 1s et Fe 2p<sub>3/2</sub>. Ces modifications particulières (diminution du taux de sidérite et augmentation des oxydes de fer) observées à 100°C et 500 heures d'exposition rappellent celles faites sur l'acier au carbone DC01 dans les mêmes conditions d'analyse, à savoir qu'il y ait une oxydation partielle de la couche de sidérite lors d'un contact prolongé à l'air.

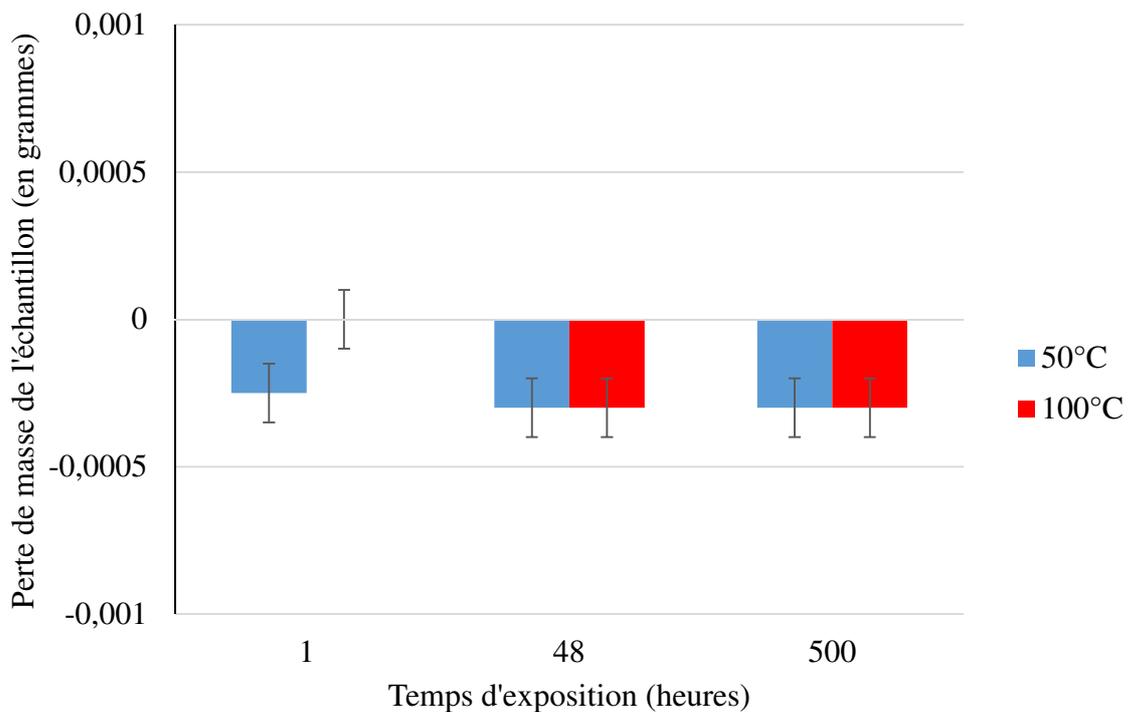
De manière générale, on remarque que les résultats obtenus à 100°C diffèrent peu de ceux à 50°C. Dans le cas de cet acier inoxydable 304L, on peut ainsi conclure que l'influence de la température est moins remarquable que pour l'acier au carbone sur les produits de corrosion présents à la surface des coupons à l'issue des tests de corrosion.



**Figure 4-21.** Evolutions des spectres de cœur du carbone C 1s, du fer Fe 2p<sub>3/2</sub>, du chrome Cr 2p<sub>3/2</sub> et de l'oxygène O 1s de l'échantillon 304L pour la préparation 4 et différents temps d'exposition au fluide géothermal à 100°C et 2 MPa

### II.2.3. Perte de masse

Comme pour l'acier au carbone DC01, les échantillons sont pesés à leur retrait des autoclaves sans être nettoyés de manière chimique. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 4-22. On observe des pertes de masse pour tous les échantillons excepté celui exposé pendant 1 heure à 100°C. Ces pertes de masse sont très faibles, de l'ordre de 0,3 mg. Ces résultats sont considérablement inférieurs à ceux observés pour l'acier au carbone où la perte de masse la plus faible était de 3,9 mg. Ces observations permettent de montrer que l'acier inoxydable possède une résistance plus élevée à la corrosion dans les conditions de cette étude que l'acier au carbone. Bien que des produits de corrosion aient été observés grâce aux analyses spectroscopiques, on n'observe pas de gain de masse pour ce matériau, contrairement à l'acier DC01 dans certaines conditions expérimentales. Ceci peut s'expliquer par la faible quantité de produit de corrosion formée à la surface du matériau.



**Figure 4-22.** Pertes de masse de l'échantillon 304L exposé au fluide géothermal dans différentes conditions

Les mesures de perte de masse confirment globalement que l'acier inoxydable est plus résistant à la corrosion dans les conditions géothermales étudiées dans ce travail. De plus, les analyses spectroscopiques ont montré que la nature des produits de corrosion présents à la surface du matériau était différente sur un acier inoxydable. Ce résultat peut être expliqué par la composition plus complexe de ce matériau notamment avec ces éléments d'alliage mais aussi par la microstructure différente qu'il possède. Bien qu'on retrouve toujours une couche de sidérite  $\text{FeCO}_3$  en surface, il est probable que le produit de corrosion principal soit composé d'une couche d'hydroxyde de chrome  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  qui se forme dès la première heure d'exposition indifféremment à  $50^\circ\text{C}$  et  $100^\circ\text{C}$  et dont le taux présent en surface augmente avec le temps d'immersion du coupon dans le fluide géothermal, comme l'illustre la Figure 4-23.

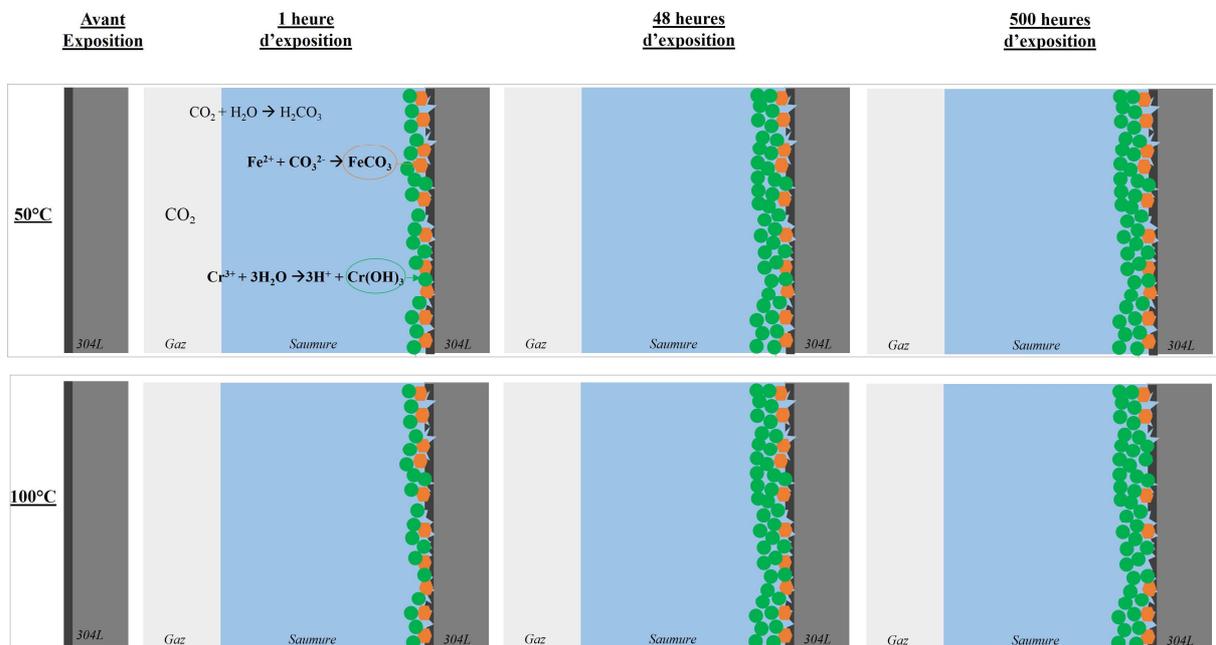


Figure 4-23. Mécanisme de corrosion de l'acier inoxydable 304L dans le fluide géothermal

### III. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats des tests de corrosion réalisés sur deux matériaux : un acier au carbone DC01 et un acier inoxydable 304L. La caractérisation de la surface des échantillons à différents temps d'exposition et dans différentes conditions expérimentales avait pour objectif de mieux comprendre les mécanismes de corrosion des matériaux dans les environnements CO<sub>2</sub>-saumure à haute température.

Dans un premier temps, l'étude de préparation de surface du substrat réalisée sur l'acier au carbone DC01 a été engagée pour établir un référentiel avant les tests de vieillissement en milieu carbonique. Différents modes de décapage mécanique ont été appliqués et une caractérisation de surface systématique a été enregistrée. L'étude a montré qu'un décapage séquentiel avec des papiers abrasifs de granulométrie variée était la méthode plus appropriée pour cette étude puisqu'elle permet d'une part d'éliminer la majeure partie des résidus organiques d'usinage et d'autre part à réduire la couche native de passivation pour faire apparaître le métal « nu ».

Dans un second temps, l'étude de corrosion dans des saumures en milieu CO<sub>2</sub> a été abordée. Des tests de vieillissement des coupons de corrosion ont été réalisés dans diverses conditions de température, de temps d'exposition et sur des matériaux différents à l'aide d'un pilote conçu spécialement pour ce type d'étude. A l'issue de ces tests, des analyses spectroscopiques et des mesures de pertes de masse ont été effectuées sur les deux matériaux. Une caractérisation plus complète comprenant des analyses microscopiques et électrochimiques a par ailleurs été menée sur l'acier au carbone.

Ce travail de thèse a permis de montrer que le comportement de deux matériaux soumis à un même environnement géothermal était différent. En effet, les résultats ont mis en évidence que la nature des produits de corrosion présents à la surface de l'acier au carbone (FeCO<sub>3</sub> et CaCO<sub>3</sub>) n'était pas la même que ceux présents en surface de l'acier inoxydable (FeCO<sub>3</sub> et Cr(OH)<sub>3</sub>). Ce comportement peut s'expliquer par les différences de composition et de microstructure des matériaux.

Ce travail présente aussi l'influence de la température sur la corrosion en milieu carbonique. Bien que cet aspect n'apparaisse pas pour les résultats sur l'acier inoxydable, ils sont mis en avant pour ceux obtenus pour l'acier au carbone. Les produits de corrosion sont

plus rapidement formés à la surface de l'échantillon lorsque la température est élevée et la couche résultante possède un caractère plus dense et protecteur, favorisant ainsi la protection contre la corrosion.

Globalement, l'étude de corrosion des matériaux dans les environnements agressifs CO<sub>2</sub>-eaux salées à haute température a confirmé que l'acier inoxydable possédait une meilleure résistance que l'acier au carbone. L'utilisation du pilote de corrosion conçu pour cette thèse couplée aux techniques d'analyses de surface a permis d'obtenir des résultats encourageants pour la compréhension du phénomène de corrosion. Les perspectives sont de poursuivre ce travail en étudiant de nouvelles conditions expérimentales ou d'autres matériaux. De plus, des analyses électrochimiques réalisées en milieu CO<sub>2</sub> pourraient permettre à terme d'obtenir des valeurs de vitesse de corrosion à comparer avec celles qui seraient obtenues par pesée après nettoyage chimique de la surface des coupons à l'issue de leur immersion. Des techniques d'analyse complémentaires pourraient aussi permettre de compléter les résultats de ce travail. En effet, la diffraction des rayons X permettrait de confirmer la cristallographie observée à la surface des matériaux et la spectroscopie Auger peut également être utilisée pour obtenir la répartition des éléments à la surface de l'échantillon.



## Conclusion générale et perspectives

Réussir la transition énergétique est un des grands défis des prochaines années et décennies pour lutter contre les changements climatiques. Pour cela, le développement des énergies renouvelables est indispensable. La filière géothermie possède de nombreux atouts. Dans le cadre du développement de la géothermie profonde en France, le Groupement d'Intérêt Scientifique GIS GEODENERGIES soutenu par l'Agence Nationale de la Recherche ANR a lancé le projet CARPHYMCHEAU (CARactérisation des phénomènes PHYsiques-Matières dans les éCHangeurs pur EAUx géothermales) dont l'objectif est d'améliorer la connaissance des échangeurs de chaleur pour diminuer les surcoûts liés au surdimensionnement des installations et au choix du matériau. Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre de ce projet.

Les compétences développées au LaTEP depuis de nombreuses années sur les équilibres thermodynamiques des systèmes gaz/liquide à haute pression et haute température couplées à l'expérience de l'IPREM sur la caractérisation de surface des matériaux, ont été mises à profit pour mener à bien ce projet.

Les objectifs de ce travail de thèse étaient :

- d'acquérir des données de solubilité du CO<sub>2</sub> dans des solutions aqueuses salées représentatives du Fossé Rhéan à haute température et haute pression
- d'étudier la corrosion des matériaux dans ces environnements complexes

Les données de solubilité sont essentielles pour optimiser les paramètres utilisés dans les modèles thermodynamiques. L'utilisation de ces modèles permet de connaître le comportement du fluide et ainsi de prévenir les phénomènes de dégazage et d'encrassement. Une bonne connaissance du comportement du système évite aux industriels les problèmes liés au surdimensionnement des installations. De plus, la connaissance du comportement des matériaux soumis aux fluides géothermaux permet de prévoir les problèmes de corrosion et ainsi de sélectionner les matériaux adéquats pour être utilisés dans les installations.

Ce manuscrit, composé de quatre chapitres, met en évidence le travail mené au cours de cette thèse.

Le premier chapitre présente une large étude bibliographique détaillant d'une part l'étude du comportement thermo-chimique des fluides géothermaux et d'autre part l'étude de la corrosion dans les installations géothermiques.

L'état de l'art a d'abord permis de montrer que la technique de la titration, déjà utilisée dans de précédents travaux au LaTEP sur la caractérisation des systèmes CO<sub>2</sub>-eaux salées à haute température et haute pression, est une méthode simple à mettre en œuvre et permettant d'obtenir des résultats répétables et cohérents avec les données existantes dans la littérature. Cette étude a ensuite permis de recenser de nombreuses données précédemment publiées pour la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau pure ou dans les binaires H<sub>2</sub>O-NaCl, H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O-KCl... Ces systèmes sont relativement bien décrits, même si nous avons remarqué un certain manque de données dans nos gammes de concentrations, températures et pressions. Le manque de données de la littérature est en revanche nettement plus visible lorsqu'il s'agit de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans les mélanges salés et plus particulièrement dans les conditions d'étude du projet CARPHYMCHEAU. Ceci s'explique par le fait que les conditions expérimentales des études sont généralement choisies en fonction d'un site particulier dont les caractéristiques (concentration des sels, températures et pressions) lui sont propres. L'acquisition de nouvelles données de solubilité du dioxyde de carbone dans des eaux représentatives du Fossé Rhénan est apparue essentielle pour ce travail de thèse.

La seconde partie de l'étude bibliographique était focalisée sur la compréhension de la corrosion, un phénomène complexe à appréhender compte tenu notamment des nombreux paramètres qui l'influencent. Cette étude bibliographique a notamment permis de passer en revue les différents dispositifs expérimentaux existants pour mesurer la corrosion afin de rédiger un cahier des charges dans le but de disposer d'un nouveau pilote pour mener à bien des études de corrosion au LaTEP. L'objectif de ce dispositif était d'immerger pendant un certain temps pouvant aller jusqu'à plusieurs mois des coupons métalliques dans des solutions aqueuses salées saturées en CO<sub>2</sub> à haute température et haute pression. L'utilisation de techniques d'analyse de surface spectroscopique (Spectroscopie Photoélectronique à Rayonnement X XPS) et microscopique (Microscopie Electronique à Balayage MEB) a également été détaillée pour montrer leur intérêt dans la caractérisation de surface des coupons. L'objectif de ces procédures de mesure et d'identification de la corrosion est à terme d'aider à mieux sélectionner les matériaux.

Le deuxième chapitre de cette thèse était consacré à la description des dispositifs expérimentaux utilisés et aux techniques d'analyse utilisées à la fois pour la caractérisation thermodynamique des équilibres gaz/liquide à haute température et haute pression et pour l'étude de la corrosion des matériaux dans les environnements CO<sub>2</sub>-saumures à haute température et haute pression. La principale originalité de cette étude réside dans l'acquisition

d'un nouveau dispositif pour l'étude de la corrosion des matériaux dans les systèmes CO<sub>2</sub>-saumures à haute température et haute pression. Ce dispositif a été entièrement pensé pour pouvoir exposer des coupons métalliques dans des solutions aqueuses saturées en CO<sub>2</sub> jusqu'à 200°C et 20 MPa.

Le troisième chapitre de ce manuscrit était dédié à la présentation des résultats expérimentaux de l'étude de caractérisation de systèmes CO<sub>2</sub>-saumures à haute température et haute pression. Des données expérimentales sur des systèmes bien décrits ont d'abord été mesurées afin de valider les protocoles opératoires. Des mesures originales sur les systèmes CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub> ou encore CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaSO<sub>4</sub> ont ensuite été acquises. La partie principale de ce travail de thèse reposait sur l'acquisition de données de solubilité du CO<sub>2</sub> dans des mélanges salés synthétiques dont la composition était représentative de celle des eaux du Fossé Rhéna. 48 nouveaux points de solubilité du CO<sub>2</sub> ont été mesurés dans des solutions contenant 1,2 mol.kgw<sup>-1</sup> de NaCl, 0,2 mol.kgw<sup>-1</sup> de CaCl<sub>2</sub> et avec ou sans 0,1 mol.kgw<sup>-1</sup> de KCl à 50, 100 et 150°C entre 1 et 20 MPa. Ces résultats ont notamment permis de montrer que la solubilité du CO<sub>2</sub> dans les eaux caractéristiques du Fossé Rhéna pouvait être approximée par la valeur de solubilité du CO<sub>2</sub> dans des solutions synthétiques contenant 1,2 mol.kgw<sup>-1</sup> de NaCl et 0,2 mol.kgw<sup>-1</sup> de CaCl<sub>2</sub>.

Enfin le dernier chapitre de cette thèse était consacré aux études de corrosion de deux matériaux, un acier au carbone et un acier inoxydable dans les milieux CO<sub>2</sub>-saumures à haute température et haute pression. Les résultats obtenus en XPS et par perte de masse ont mis en évidence des différences de comportement des matériaux soumis aux mêmes environnements du fait des variations notables au niveau de leur composition et de leur microstructure. Nous avons mis en évidence la présence de produits de corrosion de nature différente sur l'acier au carbone et l'acier inoxydable. Ainsi, l'acier inoxydable montre une meilleure résistance à la corrosion dans les environnements étudiés. L'influence de la température sur la formation des produits de corrosion a également été montrée sur l'acier au carbone par la formation de produits de corrosion plus protecteur à haute température. Les mécanismes de formation des produits de corrosion ont pu être plus appréhendés par l'étude menée à différents temps d'exposition. Enfin, la brève étude électrochimique menée sur l'acier au carbone a permis de mettre en évidence les différences existantes sur la corrosion en présence de dioxyde de carbone.

Ce travail de thèse permet d'envisager plusieurs perspectives à cette étude.

Les données de solubilité du CO<sub>2</sub> dans les solutions aqueuses salées sont rares pour certains systèmes, comme évoqué dans l'étude bibliographique. Or, elles sont essentielles pour l'utilisation des modèles thermodynamiques. Une des premières pistes pour la poursuite de ce travail serait donc d'utiliser le pilote de caractérisation des équilibres gaz/liquide et les méthodes de titration (pH-métrie ou conductimétrie) pour mesurer la solubilité du CO<sub>2</sub> dans les solutions aqueuses dans les conditions de salinité, température et pression où le manque de données est remarquable. Au-delà d'un travail de recueil de données de grande importance pour le développement des modèles, ce type d'étude pourrait également permettre de mieux comprendre le « salting-out-effect ». En effet, ce phénomène a été étudié par différents auteurs et leurs conclusions sont plutôt divergentes sur l'influence de la température, de la pression et l'effet du cation ou de l'anion. Une étude approfondie apporterait des précisions sur la compréhension de ce phénomène.

Le dioxyde de carbone n'est pas le seul gaz présent dans les fluides géothermaux. Le méthane, le diazote, le sulfure d'hydrogène ou encore certaines impuretés peuvent être présentes et ainsi impacter la solubilité du CO<sub>2</sub>. Réaliser des études sur des systèmes plus complexes contenant des mélanges gazeux apparaît donc comme une perspective évidente de ce travail. L'utilisation du pilote pour la caractérisation des équilibres gaz/liquide pourrait être envisagée pour ce type d'étude. Cependant, la méthode de caractérisation par la titration ne serait pas adaptée à l'étude des mélanges gazeux. La mise en place d'une technique de caractérisation adéquate, comme la chromatographie gazeuse semble être la plus adaptée pour ce type d'étude.

La prise en compte des équilibres liquide/solide représente également une perspective envisageable dans la poursuite de ce travail. En effet, la prédiction des conditions d'apparition de précipités, notamment dans les échangeurs de chaleur lors des changements de conditions de température, compléterait la caractérisation thermodynamique des fluides géothermaux.

Ces différentes pistes de travail, essentiellement expérimentales, permettraient à terme, grâce aux nombreuses données collectées, une meilleure maîtrise des systèmes et impliquerait ainsi des optimisations au niveau des modèles thermodynamiques afin de prédire notamment le point de bulle.

Ce travail de thèse est issu de la première collaboration entre le LaTEP et l'IPREM. Les résultats encourageants obtenus permettent d'envisager la poursuite de cette collaboration sur les thématiques de corrosion développées dans cette thèse.

Le pilote de corrosion conçu pour réaliser les tests de vieillissement dans cette thèse pourra être utilisé à nouveau pour étudier la corrosion d'autres matériaux ou des matériaux déjà étudiés dans d'autres environnements. Les techniques spectroscopiques XPS, microscopiques MEB ou encore les mesures de pertes de masse déjà effectuées dans ce travail ont prouvé leur intérêt dans la caractérisation des matériaux et pourront ainsi être mises à profit lors de nouvelles études.

D'autres techniques complémentaires pourraient être utilisées dans le but de confirmer les informations apportées par les méthodes précédemment citées. La Diffraction des Rayons X DRX apporterait ainsi des informations précises sur la cristallographie observée à la surface des matériaux. Cela permettrait de confirmer la nature des cristaux et les phases observées à la surface des matériaux corrodés. De plus, une analyse par Microscopie Auger à Balayage serait utile pour réaliser une cartochimie de la surface des coupons. Cela consiste en réalité à étudier la répartition et les profils de concentration des éléments chimiques à la surface du matériau.

Au cours de cette étude, des mesures électrochimiques ont été réalisées en l'absence de CO<sub>2</sub> car les dispositifs utilisés ne permettaient pas la mise en place d'analyses sous pression de CO<sub>2</sub>. Une des perspectives de ce travail pourrait consister à réaliser ces mesures en milieu CO<sub>2</sub>. Cela permettrait d'une part de vérifier si le comportement des matériaux est semblable à ce qui est observé pendant les tests d'exposition. D'autre part, cela rendrait possible le calcul des vitesses de corrosion qui seraient ensuite comparées avec les valeurs obtenues par les mesures de perte de masse des échantillons après le retrait des produits de corrosion.

Enfin, outre l'utilisation de techniques complémentaires rendant possible la caractérisation du comportement à la corrosion des matériaux dans les fluides géothermaux, des investigations sur le fluide au cours des tests de vieillissement pourraient être envisagées. Un suivi régulier de la composition du fluide géothermal, et particulièrement des ions Fe<sup>2+</sup>, apporterait une information complémentaire, utile pour la compréhension du mécanisme de formation des produits de corrosion.

# Références bibliographiques

- (1) Ritchie, H.; Roser, M. CO<sub>2</sub> and Other Greenhouse Gas Emissions. *Our World in data*. **2019**.
- (2) UNFCCC. *Adoption of the Paris Agreement*; FCCC/CP/2015/L.9/Rev.1; **2015**.
- (3) Commissariat général au développement durable. Chiffres clés des énergies renouvelables - Édition 2016. **2017**.
- (4) Syndicat des énergies renouvelables. *Géothermie : Les Conditions de La Réussite Pour Construire Le Nouveau Modèle Énergétique Français*. **2018**.
- (5) ADEME; BRGM. *La géothermie; Les enjeux des géosciences*; ADEME ; BRGM: Angers, **2004**.
- (6) Amponsah, N. Y.; Troldborg, M.; Kington, B.; Aalders, I.; Hough, R. L. Greenhouse Gas Emissions from Renewable Energy Sources: A Review of Lifecycle Considerations. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2014**, *39*, 461–475.
- (7) AFPG. *La Géothermie En France : Etude Du Marché En 2015*. AFPG **2016**.
- (8) Renewables 2017- Global Status Report - Chapter 1: Global Overview [http://www.ren21.net/gsr-2017/chapters/chapter\\_01/chapter\\_01/#endnotes](http://www.ren21.net/gsr-2017/chapters/chapter_01/chapter_01/#endnotes) (accessed Aug 13, 2019).
- (9) La géothermie en chiffres | EDF France <https://www.edf.fr/groupe-edf/espaces-dedies/l-energie-de-a-a-z/tout-sur-l-energie/produire-de-l-electricite/la-geothermie-en-chiffres> (accessed Aug 13, 2019).
- (10) Mouchot, J.; Genter, A.; Cuenot, N.; Scheiber, J.; Seibel, O.; Bosia, C.; Ravier, G. First Year of Operation from EGS Geothermal Plants in Alsace, France: Scaling Issues; Stanford, California, **2018**.
- (11) Reith, S.; Kölbl, T.; Schlagermann, P.; Pellizzone, A.; Allansdottir, A. *Report on Public Acceptance of Geothermal Electricity Production*; Deliverable n° 4.4; **2013**.
- (12) Lagache, L.; Genter, A.; Baumgaertner, J.; Cuenot, N.; Kölbl, T.; Texier, P.; Villadangos, G. How Is Evaluated Acceptability of En EGS Project in Europe: The Soultz-Kutzenhausen Geothermal Project; Pisa, Italy, **2013**.
- (13) Garcia-Arriaga, V.; Alvarez-Ramirez, J.; Amaya, M.; Sosa, E. H<sub>2</sub>S and O<sub>2</sub> Influence on the Corrosion of Carbon Steel Immersed in a Solution Containing 3M Diethanolamine. *Corrosion Science* **2010**, *52*, 2268–2279.
- (14) Frick, S.; Regenspurg, S.; Kranz, S.; Milsch, H.; Saadat, A.; Francke, H.; Brandt, W.; Huenges, E. Geochemical and Process Engineering Challenges for Geothermal Power Generation. *Chemie Ingenieur Technik* **2011**, *83*, 2093–2104.
- (15) Sanjuan, B.; Millot, R.; Innocent, Ch.; Dezayes, Ch.; Scheiber, J.; Brach, M. Major Geochemical Characteristics of Geothermal Brines from the Upper Rhine Graben Granitic Basement with Constraints on Temperature and Circulation. *Chemical Geology* **2016**, *428*, 27–47.
- (16) Genter, A. Soultz-Sous-Forêts, Berceau de La Géothermie, 2012.
- (17) Christov, M.; Dohrn, R. High-Pressure Fluid Phase Equilibria. *Fluid Phase Equilibria* **2002**, *202*, 153–218.

- (18) Dohrn, R.; Peper, S.; Fonseca, J. M. S. High-Pressure Fluid-Phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated (2000–2004). *Fluid Phase Equilibria* **2010**, 288, 1–54.
- (19) Fonseca, J. M. S.; Dohrn, R.; Peper, S. High-Pressure Fluid-Phase Equilibria: Experimental Methods and Systems Investigated (2005–2008). *Fluid Phase Equilibria* **2011**, 300, 1–69.
- (20) Dohrn, R.; Fonseca, J. M. S.; Peper, S. Experimental Methods for Phase Equilibria at High Pressures. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering* **2012**, 3, 343–367.
- (21) Messabeb, H. Caractérisation Thermodynamique Des Équilibres Liquide-Vapeur Des Systèmes CO<sub>2</sub>-Eaux Salées Dans Des Conditions de Hautes Températures et Hautes Pressions., Université de Pau et des Pays de l'Adour: Pau, **2017**.
- (22) Guo, H.; Chen, Y.; Hu, Q.; Lu, W.; Ou, W.; Geng, L. Quantitative Raman Spectroscopic Investigation of Geo-Fluids High-Pressure Phase Equilibria: Part I. Accurate Calibration and Determination of CO<sub>2</sub> Solubility in Water from 273.15 to 573.15K and from 10 to 120MPa. *Fluid Phase Equilibria* **2014**, 382, 70–79.
- (23) Ou, W.; Geng, L.; Lu, W.; Guo, H.; Qu, K.; Mao, P. Quantitative Raman Spectroscopic Investigation of Geo-Fluids High-Pressure Phase Equilibria: Part II. Accurate Determination of CH<sub>4</sub> Solubility in Water from 273 to 603K and from 5 to 140MPa and Refining the Parameters of the Thermodynamic Model. *Fluid Phase Equilibria* **2015**, 391, 18–30.
- (24) Guo, H.; Huang, Y.; Chen, Y.; Zhou, Q. Quantitative Raman Spectroscopic Measurements of CO<sub>2</sub> Solubility in NaCl Solution from (273.15 to 473.15) K at  $p = (10.0, 20.0, 30.0, \text{ and } 40.0)$  MPa. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2016**, 61, 466–474.
- (25) Scott, R. L.; van Konynenburg, P. H. Static Properties of Solutions. Van Der Waals and Related Models for Hydrocarbon Mixtures. *Discuss. Faraday Soc.* **1970**, 49, 87.
- (26) Diamond, L. W.; Akinfiev, N. N. Solubility of CO<sub>2</sub> in Water from –1.5 to 100 °C and from 0.1 to 100 MPa: Evaluation of Literature Data and Thermodynamic Modelling. *Fluid Phase Equilibria* **2003**, 208, 265–290.
- (27) Springer, R. D.; Wang, Z.; Anderko, A.; Wang, P.; Felmy, A. R. A Thermodynamic Model for Predicting Mineral Reactivity in Supercritical Carbon Dioxide: I. Phase Behavior of Carbon Dioxide–Water–Chloride Salt Systems across the H<sub>2</sub>O-Rich to the CO<sub>2</sub>-Rich Regions. *Chemical Geology* **2012**, 322–323, 151–171.
- (28) Mao, S.; Zhang, D.; Li, Y.; Liu, N. An Improved Model for Calculating CO<sub>2</sub> Solubility in Aqueous NaCl Solutions and the Application to CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O–NaCl Fluid Inclusions. *Chemical Geology* **2013**, 347, 43–58.
- (29) Sabirzyanov, A. N.; Shagiakhmetov, R. A.; Gabitov, F. R.; Tarzimanov, A. A.; Gumerov, F. M. Water Solubility of Carbon Dioxide under Supercritical and Subcritical Conditions. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering* **2003**, 37, 51–53.
- (30) Liborio, B. Dissolution Du Dioxyde de Carbone Dans Des Solutions Aqueuses d'électrolyte Dans Le Contexte Du Stockage Géologique : Approche Thermodynamique, Université Clermont Auvergne: Clermont-Ferrand, **2017**.

- (31) Bando, S.; Takemura, F.; Nishio, M.; Hihara, E.; Akai, M. Solubility of CO<sub>2</sub> in Aqueous Solutions of NaCl at (30 to 60)°C and (10 to 20) MPa. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2003**, *48*, 576–579.
- (32) Yan, W.; Huang, S.; Stenby, E. H. Measurement and Modeling of CO<sub>2</sub> Solubility in NaCl Brine and CO<sub>2</sub>-Saturated NaCl Brine Density. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2011**, *5*, 1460–1477.
- (33) Zel'venskii, Y. Measurements of Carbon Dioxide Solubility in Water. *Zhurn Khim Prom* **1937**, *14*, 1250–1257.
- (34) Kiepe, J.; Horstmann, S.; Fischer, K.; Gmehling, J. Experimental Determination and Prediction of Gas Solubility Data for CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O Mixtures Containing NaCl or KCl at Temperatures between 313 and 393 K and Pressures up to 10 MPa. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2002**, *41*, 4393–4398.
- (35) Prutton, C. F.; Savage, R. L. The Solubility of Carbon Dioxide in Calcium Chloride-Water Solutions at 75, 100, 120°C and High Pressures. *Journal of the American Chemical Society* **1945**, *67*, 1550–1554.
- (36) Koschel, D.; Coxam, J.-Y.; Rodier, L.; Majer, V. Enthalpy and Solubility Data of CO<sub>2</sub> in Water and NaCl<sub>(aq)</sub> at Conditions of Interest for Geological Sequestration. *Fluid Phase Equilibria* **2006**, *247*, 107–120.
- (37) Shagiakhmetov, R. A.; Tarzimanov, A. A. Measurements of CO<sub>2</sub> Solubility in Water up to 60 MPa. **1981**.
- (38) Sako, T.; Sugeta, T.; Nakazawa, N.; Okubo, T.; Sato, M.; Taguchi, T.; Hiaki, T. Phase Equilibrium Study of Extraction and Concentration of Furfural Produced in Reactor Using Supercritical Carbon Dioxide. *JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN* **1991**, *24*, 449–455.
- (39) Takenouchi, S.; Kennedy, G. C. The Binary System H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> at High Temperatures and Pressures. *American Journal of Science* **1964**, *262*, 1055–1074.
- (40) Solubilité Dans l'eau Des Composés Minéraux. *Techniques de l'ingénieur* **1992**.
- (41) Zhao, H.; Fedkin, M. V.; Dilmore, R. M.; Lvov, S. N. Carbon Dioxide Solubility in Aqueous Solutions of Sodium Chloride at Geological Conditions: Experimental Results at 323.15, 373.15, and 423.15 K and 150 Bar and Modeling up to 573.15 K and 2000 Bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2015**, *149*, 165–189.
- (42) Zhao, H.; Dilmore, R. M.; Lvov, S. N. Experimental Studies and Modeling of CO<sub>2</sub> Solubility in High Temperature Aqueous CaCl<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and KCl Solutions. *AIChE Journal* **2015**, *61*, 2286–2297.
- (43) Pérez-Salado Kamps, Á.; Meyer, E.; Rumpf, B.; Maurer, G. Solubility of CO<sub>2</sub> in Aqueous Solutions of KCl and in Aqueous Solutions of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2007**, *52*, 817–832.
- (44) Dai, Z.; Kan, A. T.; Shi, W.; Zhang, N.; Zhang, F.; Yan, F.; Bhandari, N.; Zhang, Z.; Liu, Y.; Ruan, G.; et al. Solubility Measurements and Predictions of Gypsum, Anhydrite, and Calcite Over Wide Ranges of Temperature, Pressure, and Ionic Strength with Mixed Electrolytes. *Rock Mechanics and Rock Engineering* **2017**, *50*, 327–339.
- (45) Li, J.; Duan, Z. A Thermodynamic Model for the Prediction of Phase Equilibria and Speciation in the H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>-NaCl-CaCO<sub>3</sub>-CaSO<sub>4</sub> System from 0 to 250°C, 1 to 1000

- Bar with NaCl Concentrations up to Halite Saturation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2011**, *75*, 4351–4376.
- (46) Li, Z.; Dong, M.; Li, S.; Dai, L. Densities and Solubilities for Binary Systems of Carbon Dioxide + Water and Carbon Dioxide + Brine at 59 °C and Pressures to 29 MPa. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2004**, *49*, 1026–1031.
- (47) Liu, Y.; Hou, M.; Yang, G.; Han, B. Solubility of CO<sub>2</sub> in Aqueous Solutions of NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub> and Their Mixed Salts at Different Temperatures and Pressures. *The Journal of Supercritical Fluids* **2011**, *56*, 125–129.
- (48) Tong, D.; Trusler, J. P. M.; Vega-Maza, D. Solubility of CO<sub>2</sub> in Aqueous Solutions of CaCl<sub>2</sub> or MgCl<sub>2</sub> and in a Synthetic Formation Brine at Temperatures up to 423 K and Pressures up to 40 MPa. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2013**, *58*, 2116–2124.
- (49) Zhao, H.; Dilmore, R.; Allen, D. E.; Hedges, S. W.; Soong, Y.; Lvov, S. N. Measurement and Modeling of CO<sub>2</sub> Solubility in Natural and Synthetic Formation Brines for CO<sub>2</sub> Sequestration. *Environmental Science & Technology* **2015**, *49*, 1972–1980.
- (50) Jacob, R.; Saylor, B. Z. CO<sub>2</sub> Solubility in Multi-Component Brines Containing NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub> and MgCl<sub>2</sub> at 297K and 1–14MPa. *Chemical Geology* **2016**, *424*, 86–95.
- (51) Ahmadi, P.; Chapoy, A. CO<sub>2</sub> Solubility in Formation Water under Sequestration Conditions. *Fluid Phase Equilibria* **2018**, *463*, 80–90.
- (52) He, S.; Morse, J. W. The Carbonic Acid System and Calcite Solubility in Aqueous Na-K-Ca-Mg-Cl-SO<sub>4</sub> Solutions from 0 to 90°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1993**, *57*, 3533–3554.
- (53) Nogara, J.; Zarrouk, S. J. Corrosion in Geothermal Environment: Part 1: Fluids and Their Impact. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, *82*, 1333–1346.
- (54) Iberl, P.; Alt, N. S. A.; Schluecker, E. Evaluation of Corrosion of Materials for Application in Geothermal Systems in Central Europe: Evaluation of Corrosion of Materials in Geothermal Systems. *Materials and Corrosion* **2015**, *66*, 733–755.
- (55) Corsi, R. Scaling and Corrosion in Geothermal Equipment: Problems and Preventive Measures. *Geothermics* **1986**, *15*, 839–856.
- (56) Kaya, T.; Hoshan, P. Corrosion and Material Selection for Geothermal Systems. In *Proceedings World Geothermal Congress; World Geothermal Congress: Anatalya (Turkey), 2005*.
- (57) Guneyisi, E. Common Corrosion Types (Pitting and Crevice Corrosion).
- (58) Mehanna, M. Mécanismes de Transfert Direct En Corrosion Microbienne Des Aciers : Application à Geobacter Sulfurreducens et à l'hydrogénase de Clostridium Acetobutylicum, Institut National Polytechnique de Toulouse: Toulouse, **2009**.
- (59) Ropital, F. Corrosion Des Matériaux Dans l'industrie Pétrolière - Techniques de l'Ingénieur. *Techniques de l'ingénieur* **2010**.
- (60) Beech, P. I. B. La corrosion microbienne. *Biofutur* **1999**, *1999*, 36–41.
- (61) Prawoto, Y.; Ibrahim, K. M.; Nik, W. S. W. Effect of PH and Chloride Concentration on the Corrosion of Duplex Stainless Steel. *Arabian Journal for Science and Engineering* **2009**, *34*, 115–127.
- (62) Dugstad, A. Mechanism of Protective Film Formation during CO<sub>2</sub> Corrosion of Carbon Steel - NACE-98031. In *CORROSION 98; NACE International: San Diego, California, 1998*.

- (63) Lichti, K. A.; Engelberg, D.; Young, M. G. Corrosion in Simulated Acidic Geothermal Well Fluids; **1999**; p 6.
- (64) Pessu, F.; Barker, R.; Neville, A. The Influence of PH on Localized Corrosion Behavior of X65 Carbon Steel in CO<sub>2</sub> -Saturated Brines. *CORROSION* **2015**, *71*, 1452–1466.
- (65) ArcelorMittal Sainless Europe. L'acier Inoxydable et La Corrosion. Arcelor Mittal **2010**.
- (66) De Waard, C.; Milliams, D. E. Carbonic Acid Corrosion of Steel. *CORROSION* **1975**, *31*, 177–181.
- (67) Herinquez Gonzalez, M. Etude d'un Traitement Multifonctionnel Vert Pour La Protection Contre La Corrosion de l'acier Au Carbone API 5L-X65 En Milieu CO<sub>2</sub>, Université de Toulouse, **2011**.
- (68) Remita, E. Etude de La Corrosion d'un Acier Faiblement Allié En Milieu Confiné Contenant Du CO<sub>2</sub> Dissous, Université Pierre et Marie Curie: Paris, **2007**.
- (69) Valdez, B.; Schorr, M.; Quintero, M.; Carrillo, M.; Zlatev, R.; Stoytcheva, M.; de Dios Ocampo, J. Corrosion and Scaling at Cerro Prieto Geothermal Field. *Anti-Corrosion Methods and Materials* **2009**, *56*, 28–34.
- (70) Czernichowski-Lauriol, I.; Fouillac, C. The Chemistry of Geothermal Waters: Its Effects on Exploitation. *Terra Nova* **1991**, *3*, 477–491.
- (71) Horn, K. W. Microbiologically Influenced Corrosion of Condenser and Heat Exchanger Tubing. In *Proceedings of the ASME 2009 Power Conference*; Albuquerque, New Mexico, USA, **2009**.
- (72) Dagbert, C. Biocorrosion. Techniques de l'ingénieur October 12, **2009**.
- (73) Palacios, C. A.; Shadley, J. R. Characteristics of Corrosion Scales on Steels in a CO<sub>2</sub> -Saturated NaCl Brine. *CORROSION* **1991**, *47*, 122–127.
- (74) Zhou, Y.; Zhang, P.; Zuo, Y.; Liu, D.; Yan, F. The Structure and Composition of Corrosion Product Film and Its Relation to Corrosion Rate for Carbon Steels in CO<sub>2</sub> Saturated Solutions at Different Temperatures. *J. Braz. Chem. Soc.* **2017**.
- (75) Nogara, J.; Zarrouk, S. J. Corrosion in Geothermal Environment Part 2: Metals and Alloys. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, *82*, 1347–1363.
- (76) Pignolet. Chapitre 8. Alliages et Diagramme de Phases.
- (77) Pignolet. Chapitre 10. Microstructures.
- (78) Practical Maintenance » Blog Archive » The Iron-Iron Carbide Equilibrium Diagram.
- (79) Lopez, D. A.; Schreiner, W. H.; de Sanchez, S. R.; Simison, S. N. The Influence of Carbon Steel Microstructure on Corrosion Layers An XPS and SEM Characterization. *Applied Surface Science* **2003**, 69–85.
- (80) Mundhenk, N.; Huttenloch, P.; Sanjuan, B.; Kohl, T.; Steger, H.; Zorn, R. Corrosion and Scaling as Interrelated Phenomena in an Operating Geothermal Power Plant. *Corrosion Science* **2013**, *70*, 17–28.
- (81) Mundhenk, N.; Huttenloch, P.; Kohl, T.; Steger, H.; Zorn, R. Metal Corrosion in Geothermal Brine Environments of the Upper Rhine Graben – Laboratory and on-Site Studies. *Geothermics* **2013**, *46*, 14–21.
- (82) Carter, J. P.; McCawley, F. X. Corrosion Tests in Brine and Steam from the Salton Sea KGRA. *Journal of Materials for Energy Systems* **1982**, *3*, 30–38.

- (83) Carter, J. P.; Cramer, S. D. *Materials of Construction for High-Salinity Geothermal Brines*; RI 9402; US Bureau of Mines: Spokane, WA, 1992; p 14.
- (84) Sanada, N.; Kurata, Y.; Nanjo, H. Material Damage in High Velocity Acidic Fluids. *Geothermal Resources council TRANSACTIONS* **1995**, *19*, 359–363.
- (85) Bäßler, R.; Keserovic, A.; Sobetzki, J.; Klapper, H.; Dimper, M. Materials Evaluation for Geothermal Applications in Different Geothermal Waters. In *Proceedings World Geothermal Congress*; European Geothermal Congress: Melbourne (Australia), **2015**.
- (86) Colombié, M. Chapitre 5 : Aciers inoxydables. In *Matériaux métalliques*; Dunod: Paris, **2008**; p 193.
- (87) Nilsson, J.-O. Super Duplex Stainless Steels. *Materials Science and Technology* **1992**, *8*, 685–700.
- (88) Keserović, A. Material Evaluation for Application in Geothermal Systems in Indonesia. In *NACE International*; Houston, Texas, **2013**; p 10.
- (89) Klapper, H. S.; Bäßler, R.; Sobetzki, J.; Weidauer, K.; Stürzbecher, D. Corrosion Resistance of Different Steel Grades in the Geothermal Fluid of Molasse Basin. *Materials and Corrosion* **2013**, *64*, 764–771.
- (90) ASTM G111-97, Standard Guide for Corrosion Tests in High Temperature or High Pressure Environment, or Both, ASTM International, West Conshohocken, PA, **2018**, [www.astm.org](http://www.astm.org).
- (91) ASTM G1-03, Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens, ASTM International, West Conshohocken, PA, **2018**, [www.astm.org](http://www.astm.org).
- (92) ASTM G4-01, Standard Guide for Conducting Corrosion Tests in Field Applications, ASTM International, West Conshohocken, PA, **2018**, [www.astm.org](http://www.astm.org).
- (93) Baticci, F.; Genter, A.; Huttenloch, P.; Zorn, R. Corrosion and Scaling Detection in the Soultz EGS Power Plant, Upper Rhine Graben, France. In *Proceedings World Geothermal Congress*; World Geothermal Congress: Bali, Indonesia, **2010**.
- (94) Liu, Z.; Gao, X.; Du, L.; Li, J.; Kuang, Y.; Wu, B. Corrosion Behavior of Low-Alloy Steel with Martensite/Ferrite Microstructure at Vapor-Saturated CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>-Saturated Brine Conditions. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *351*, 610–623.
- (95) Tavares, L. M.; Costa, E. M. da; Andrade, J. J. de O.; Hubler, R.; Huet, B. Effect of Calcium Carbonate on Low Carbon Steel Corrosion Behavior in Saline CO<sub>2</sub> High Pressure Environments. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, *359*, 143–152.
- (96) Carvalho, D. S.; Joia, C. J. B.; Mattos, O. R. Corrosion Rate of Iron and Iron–Chromium Alloys in CO<sub>2</sub> Medium. *Corrosion Science* **2005**, *47*, 2974–2986.
- (97) ASTM G5-14, Standard Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, ASTM International, West Conshohocken, PA, **2018**, [www.astm.org](http://www.astm.org).
- (98) ASTM G59-97, Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements, ASTM International, West Conshohocken, PA, **2018**, [www.astm.org](http://www.astm.org).
- (99) Mundhenk, N.; Huttenloch, P.; Bäßler, R.; Kohl, T.; Steger, H.; Zorn, R. Electrochemical Study of the Corrosion of Different Alloys Exposed to Deaerated 80°C Geothermal Brines Containing CO<sub>2</sub>. *Corrosion Science* **2014**, *84*, 180–188.

- (100) Culivicchi, G.; Palmerini, C. G.; Scolari, V. Behaviour of Materials in Geothermal Environments. *Geothermics* **1983**, *14*, 73–90.
- (101) Ochoa, N.; Vega, C.; Pébère, N.; Lacaze, J.; Brito, J. L. CO<sub>2</sub> Corrosion Resistance of Carbon Steel in Relation with Microstructure Changes. *Materials Chemistry and Physics* **2015**, *156*, 198–205.
- (102) Lal, R. *Encyclopedia of Soil Science*; **2017**.
- (103) Mansoori, H.; Young, D.; Brown, B.; Singer, M. Influence of Calcium and Magnesium Ions on CO<sub>2</sub> Corrosion of Carbon Steel in Oil and Gas Production Systems - A Review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* **2018**, *59*, 287–296.
- (104) Navabzadeh Esmaeely, S.; Choi, Y.-S.; Young, D.; Nešić, S. Effect of Calcium on the Formation and Protectiveness of Iron Carbonate Layer in CO<sub>2</sub> Corrosion. *CORROSION* **2013**, *69*, 912–920.
- (105) Zhao, G.-X.; Li, J.-P.; Hao, S.-M.; Lü, X.-H.; Li, H.-L. Effect of Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> on CO<sub>2</sub> Corrosion Behavior of Tube Steel. *Journal of Iron and Steel Research International* **2005**, *12*, 38–42.
- (106) Heuer, J. K.; Stubbins, J. F. An XPS Characterization of FeCO<sub>3</sub> Films from CO<sub>2</sub> Corrosion. *Corrosion Science* **1999**, *41*, 1231–1243.
- (107) Wu, S. L.; Cui, Z. D.; He, F.; Bai, Z. Q.; Zhu, S. L.; Yang, X. J. Characterization of the Surface Film Formed from Carbon Dioxide Corrosion on N80 Steel. *Materials Letters* **2004**, *58*, 1076–1081.
- (108) Cui, Z. D.; Wu, S. L.; Zhu, S. L.; Yang, X. J. Study on Corrosion Properties of Pipelines in Simulated Produced Water Saturated with Supercritical CO<sub>2</sub>. *Applied Surface Science* **2006**, *252*, 2368–2374.
- (109) Biesinger, M. C.; Payne, B. P.; Grosvenor, A. P.; Lau, L. W. M.; Gerson, A. R.; Smart, R. St. C. Resolving Surface Chemical States in XPS Analysis of First Row Transition Metals, Oxides and Hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Applied Surface Science* **2011**, *257*, 2717–2730.
- (110) Langlais, C. Impacts Géochimiques de La Présence d'oxygène Sur Les Saumures En Conditions de Stockage Géologique de CO<sub>2</sub>: Caractérisation de Solubilités., Université de Pau et des Pays de l'Adour: Pau, **2013**.
- (111) Savary, V.; Berger, G.; Dubois, M.; Lacharpagne, J.-C.; Pages, A.; Thibeau, S.; Lescanne, M. The Solubility of CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>S Mixtures in Water and 2M NaCl at 120°C and Pressures up to 35MPa. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2012**, *10*, 123–133.
- (112) Mohammadian, E.; Hamidi, H.; Asadullah, M.; Azdarpour, A.; Motamedi, S.; Junin, R. Measurement of CO<sub>2</sub> Solubility in NaCl Brine Solutions at Different Temperatures and Pressures Using the Potentiometric Titration Method. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2015**, *60*, 2042–2049.
- (113) Wang, L.; Shen, Z.; Hu, L.; Yu, Q. Modeling and Measurement of CO<sub>2</sub> Solubility in Salty Aqueous Solutions and Application in the Erdos Basin. *Fluid Phase Equilibria* **2014**, *377*, 45–55.
- (114) Messabeh, H.; Contamine, F.; Cézac, P.; Serin, J. P.; Gaucher, E. C. Experimental Measurement of CO<sub>2</sub> Solubility in Aqueous NaCl Solution at Temperature from 323.15

- to 423.15 K and Pressure of up to 20 MPa. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2016**, *61*, 3573–3584.
- (115) Messabeb, H.; Contamine, F.; Cézac, P.; Serin, J. P.; Pouget, C.; Gaucher, E. C. Experimental Measurement of CO<sub>2</sub> Solubility in Aqueous CaCl<sub>2</sub> Solution at Temperature from 323.15 to 423.15 K and Pressure up to 20 MPa Using the Conductometric Titration. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2017**, *62*, 4228–4234.
- (116) ASTM G31-12a, Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, ASTM International, West Conshohocken, PA, **2018**, www.astm.org.
- (117) ASTM E112-96, Standard Test Methodes for Determining Average Grain Size, ASTM International, West Conshohocken, PA, **2018**, www.astm.org.
- (118) Poulain, M.; Messabeb, H.; Lach, A.; Contamine, F.; Cézac, P.; Serin, J.-P.; Dupin, J.-C.; Martinez, H. Experimental Measurements of Carbon Dioxide Solubility in Na–Ca–K–Cl Solutions at High Temperatures and Pressures up to 20 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **2019**, *64*, 2497–2503.
- (119) Huang, S. S.-S.; Leu, A.-D.; Ng, H.-J.; Robinson, D. B. The Phase Behavior of Two Mixtures of Methane, Carbon Dioxide, Hydrogen Sulfide, and Water. *Fluid Phase Equilibria* **1985**, *19*, 21–32.
- (120) Tang, X.-L.; Jiang, Z.-X.; Li, F.-G.; Sun, C.-Y.; Chen, G.-J. Solubility Measurement of Natural Gas in Reservoir Formation Water under (333.2 to 393.2) K and (15.0 to 43.6) MPa. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2011**, *56*, 1025–1029.
- (121) Kastanidis, P.; Romanos, G. E.; Stubos, A. K.; Economou, I. G.; Tsimpanogiannis, I. N. Two- and Three-Phase Equilibrium Experimental Measurements for the Ternary CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O Mixture. *Fluid Phase Equilibria* **2017**, *451*, 96–105.
- (122) Kastanidis, P.; Michalis, V. K.; Romanos, G. E.; Stubos, A. K.; Economou, I. G.; Tsimpanogiannis, I. N. Solubility of Methane and Carbon Dioxide in the Aqueous Phase of the Ternary (Methane + Carbon Dioxide + Water) Mixture: Experimental Measurements and Molecular Dynamics Simulations. *J. Chem. Eng. Data* **2018**, *63*, 1027–1035.
- (123) Shabanova, I. N.; Trapeznikov, V. A. A Study of the Electronic Structure of Fe<sub>3</sub>C, Fe<sub>3</sub>Al and Fe<sub>3</sub>Si by x-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **1975**, *6*, 297–307.
- (124) Wang, Y.-Y.; Kusumoto, K.; Li, C.-J. XPS Analysis of SiC Films Prepared by Radio Frequency Plasma Sputtering. *Physics Procedia* **2012**, *32*, 95–102.
- (125) Park, E.; Ostrovski, O.; Zhang, J.; Thomson, S.; Howe, R. Characterization of Phases Formed in the Iron Carbide Process by X-Ray Diffraction, Mossbauer, X-Ray Photoelectron Spectroscopy, and Raman Spectroscopy Analyses. *Metall and Materi Trans B* **2001**, *32*, 839–845.
- (126) Defranceschi, M. Classification périodique des éléments. **2013**, 14.
- (127) Mills, P.; Sullivan, J. L. A Study of the Core Level Electrons in Iron and Its Three Oxides by Means of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1983**, *16*, 723–732.

- (128) Guo, S.; Xu, L.; Zhang, L.; Chang, W.; Lu, M. Corrosion of Alloy Steels Containing 2% Chromium in CO<sub>2</sub> Environments. *Corrosion Science* **2012**, *63*, 246–258.
- (129) Xu, L.; Guo, S.; Chang, W.; Chen, T.; Hu, L.; Lu, M. Corrosion of Cr Bearing Low Alloy Pipeline Steel in CO<sub>2</sub> Environment at Static and Flowing Conditions. *Applied Surface Science* **2013**, *270*, 395–404.
- (130) Liu, Z.; Gao, X.; Li, J.; Du, L.; Yu, C.; Li, P.; Bai, X. Corrosion Behaviour of Low-Alloy Martensite Steel Exposed to Vapour-Saturated CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>-Saturated Brine Conditions. *Electrochimica Acta* **2016**, *213*, 842–855.
- (131) Bunsen, R. W. E. On the Law of Absorption of Gases. *Philosophical Magazine* **1855**, *9*, 181–201.
- (132) De Khanikof, M. M. N.; Louguinine, V. Experiences Pour Verifier La Loi de Henry et Dalton Sur l'absorption Des Gaz Par Les Liquides a Temperature Constante et Sous Des Pressions Variables. *Annales de Chimie et de Physique*. **1867**, *11*, 412–433.
- (133) Setchenow, S. Über Die Absorptiometrie in Ihrer Anwendung Auf Die Zustände Der Kohlensäure Im Blute. *Pflügers Archiv* **1874**, *8*, 1–39.
- (134) Setchenow, J. Mémoires de l'Académie Impériales Des Sciences de Saint Petersburg. **1877**, *35*, 1–59.
- (135) Setchenow, J. Mémoires de l'Académie Imperiale Des Sciences de Saint- Petersburg. **1879**, *26*, 1–62.
- (136) Setchenow, J. Nouveaux Mémoires de La Société Impériale Des Naturalistes de Moscou. **1889**, *15*, 203–274.
- (137) Bohr, C.; Bock, J. Bestimmung Der Absorption Einiger Gase in Wasser Bei Den Temperaturen Zwischen 0 Und 100°C. *Annalen der Physik* **1891**, *280*, 318–343.
- (138) Setchenow, J. Action de l'acide Carbonique Sur Les Solutions Des Sels à Acides Forts. Etude Absorptiometrique. *Annales de Chimie et de Physique* **1892**, *25*, 226–270.
- (139) Prytz, K.; Holst, H. Die Absorptionscoefficienten Der Kohlensäure Und Des Schwefelwasserstoffs in Wasser Bei Dessen Gefrierpunkt. *Annalen der Physik* **1895**, *290*, 130–139.
- (140) Bohr, C. Definition Und Methode Zur Bestimmung Der Invasions-Und Evasionscoefficienten Bei Der Auflösung von Gasen in Flüssigkeiten. Werthe Der Genannten Constanten Sowie Der Absorptionscoefficienten Der Kohlensäure Bei Auflösung in Wasser Und in Chlornatriumlosungen. *Annalen der Physik* **1899**, *304*, 500–525.
- (141) Hantzsch, A.; Vagt, A. Ueber das sogenannte Diazoguanidin. *Justus Liebig's Annalen der Chemie* **1901**, *314*, 339–369.
- (142) Geffcken, G. Articles on Knowledge of Solubility Influencing. *Zeitschrift für Physikalische Chemie Stochiometrie und Verwandtschaftslehre* **1904**, *49*, 257–302.
- (143) Findlay, A.; Creighton, H. J. M. The Influence of Colloids and Fine Suspensions on the Solubility of Gases in Water. Part I. Solubility of Carbon Dioxide and Nitrous Oxide. *J. Chem. Soc., Trans.* **1910**, *97*, 536–561.
- (144) Sander, W. On the Solubility of Carbon Acid in Water and Some Other Solutions under High Pressure. *Zeitschrift für Physikalische Chemie Stochiometrie und Verwandtschaftslehre* **1912**, *78*, 513–549.

- (145) Findlay, A.; Shen, B. The Influence of Colloids and Fine Suspensions on the Solubility of Gases in Water. Part II. Solubility of Carbon Dioxide and of Hydrogen. *J. Chem. Soc., Trans.* **1912**, *101*, 1459–1468.
- (146) Findlay, A.; Williams, T. The Influence of Colloids and Fine Suspensions on the Solubility of Gases in Water. Part III. Solubility of Carbon Dioxide at Pressures Lower than Atmospheric. *J. Chem. Soc., Trans.* **1913**, *103*, 636–645.
- (147) Findlay, A.; Howell, O. R. The Solubility of Carbon Dioxide in Water in the Presence of Starch. *J. Chem. Soc., Trans.* **1915**, *107*, 282–284.
- (148) Kunerth, W. Solubility of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O in Certain Solvents. *Physical Review* **1922**, *19*, 512–524.
- (149) Buch, K. Nord Kemistmotet (Finland). **1926**, 184–192.
- (150) Morgan, J. L. R.; Pyne, H. R. Solubility Relations in Gas-Liquid Systems. I. *The Journal of Physical Chemistry* **1929**, *34*, 1578–1582.
- (151) Morgan, O. M.; Maass, O. An Investigation of the Equilibria Existing in Gas-Water Systems Forming Electrolytes. *Canadian Journal of Research* **1931**, *5*, 162–199.
- (152) Kritschewski, I. R.; Shaworonkoff, N. M.; Aepelbaum, V. A. Combined Solubility of Gases in Liquids under Pressure. I. Solubility of Carbon Dioxide in Water from Its Mixtures with Hydrogen of 20 and 30 °C and Total Pressure of 30 Kg/Cm<sup>2</sup>. *Zeitschrift für Physikalische Chemie Abteilung A* **1935**, *175*, 232–238.
- (153) Kobe, K. A.; Williams, J. S. Confining Liquids for Gas Analysis: Solubility of Carbon Dioxide in Salt Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition* **1935**, *7*, 37–38.
- (154) Shedlovsky, T.; MacInnes, D. A. The First Ionization Constant of Carbonic Acid, 0 to 38°C, from Conductance Measurements. *Journal of the American Chemical Society* **1935**, *57*, 1705–1710.
- (155) Orcutt, F. S.; Seevers, M. H. A Method for Determining the Solubility of Gases in Pures Liquids or Solutions Bu the Van Slyke-Neill Manometric Apparatus. *Journal of Biological Chemistry* **1937**, *117*, 501–507.
- (156) Curry, J.; Hazelton, C. L. The Solubility of Carbon Dioxide in Deuterium Oxide at 25°C. *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60*, 2771–2773.
- (157) Wiebe, R.; Gaddy, V. L. The Solubility in Water of Carbon Dioxide at 50, 75 and 100°C, at Pressures to 700 Atmospheres. *Journal of the American Chemical Society* **1939**, *61*, 315–318.
- (158) Van Slyke, D. D. Determination of Solubilities of Gases in Liquids with Use of the Van Slyke-Neill Manometric Apparatus for Both Saturation and Analysis. *Journal of Biological Chemistry* **1939**, *130*, 545–554.
- (159) Wiebe, R.; Gaddy, V. L. The Solubility of Carbon Dioxide in Water at Various Temperatures from 12 to 40°C and at Pressures to 500 Atmospheres. Critical Phenomena. *Journal of the American Chemical Society* **1940**, *62*, 815–817.
- (160) Markham, A. E.; Kobe, K. A. The Solubility of Carbon Dioxide and Nitrous Oxide in Aqueous Salt Solutions. *Journal of the American Chemical Society* **1941**, *63*, 449–454.
- (161) Harned, H. S.; Davis, R. The Ionization Constant of Carbonic Acid in Water and the Solubility of Carbon Dioxide in Water and Aqueous Salt Solutions from 0 to 50°C. *Journal of the American Chemical Society* **1943**, *65*, 2030–2037.

- (162) Koch, H. A.; Stutzman, L. F.; Blum, H. A.; Hutchings, L. E. Gas Absorption. Liquid Transfer Coefficients for the Carbon Dioxide–Air–Water System. *Chemical Engineering Progress* **1949**, *45*, 677–682.
- (163) Morrison, T. J.; Billett, F. The Salting-out of Non-Electrolytes. Part II. The Effect of Variation in Non-Electrolyte. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1952**, 3819.
- (164) Rosenthal, W. Contribution a l'étude de La Solubilité Des Gaz Dans Quelques Solvants et Solutions., Université de Strasbourg: Strasbourg, **1954**.
- (165) Dodds, W. S.; Stutzman, L. F.; Sollami, B. J. Carbon Dioxide Solubility in Water. *Industrial & Engineering Chemistry Chemical & Engineering Data Series* **1956**, *1*, 92–95.
- (166) Houghton, G.; McLean, A. M.; Ritchie, P. D. Compressibility, Fugacity, and Water-Solubility of Carbon Dioxide in the Region 0–36 Atm. and 0–100°C. *Chemical Engineering Science* **1957**, *6*, 132–137.
- (167) Shchennikova, M. K.; Devyatykh, G. G.; Korshunov, I. A. *Russian Journal of Applied Chemistry* **1957**, *30*, 881–886.
- (168) Malinin, S. D. The System H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub> at High Temperatures and Pressures. *Geokhimiya* **1959**, *3*, 235–245.
- (169) Bartels, H.; Wrbitzky, R. Bestimmung Des CO<sub>2</sub> Absorptionskoeffizienten Zwischen 15 Und 38°C in Wasser Und Plasma. *Pflügers Archiv* **1960**, *271*, 162–168.
- (170) Novak, J. D. The Use of Labeled Photomicrographs in Teaching College General Botany. *Science Education* **1961**, *45*, 119–122.
- (171) Tödheide, K.; Franck, E. U. Das Zweiphasengebiet Und Die Kritische Kurve Im System Kohlendioxid–Wasser Bis Zu Drucken von 3500 Bar. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1963**, *37*, 387–401.
- (172) Austin, W. H.; Lacombe, E.; Rand, P. W.; Chatterjee, M. Solubility of Carbon Dioxide in Serum from 15 to 38°C. *J Appl Physiol* **1963**, *18*, 301–304.
- (173) Ellis, A. J.; Golding, R. M. The Solubility of Carbon Dioxide above 100 Degrees C in Water and in Sodium Chloride Solutions. *American Journal of Science* **1963**, *261*, 47–60.
- (174) Yeh, S.-Y.; Peterson, R. E. Solubility of Carbon Dioxide, Krypton, and Xenon in Aqueous Solution. *Journal of Pharmaceutical Sciences* **1964**, *53*, 822–824.
- (175) Takenouchi, S.; Kennedy, G. C. The Solubility of Carbon Dioxide in NaCl Solutions at High Temperatures and Pressures. *American Journal of Science* **1965**, *263*, 445–454.
- (176) Vilcu, R.; Gainar, I. Löslichkeit Der Gase Unter Druck in Flüssigkeiten I. Das System Kohlendioxid - Wasser. *Revue Roumaine de Chimie* **1967**, *12*, 181–189.
- (177) Matouš, J.; Šobr, J.; Novák, J. P.; Pick, J. Solubility of Carbon Dioxide in Water at Pressures up to 40 Atm. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications* **1969**, *34*, 3982–3985.
- (178) Gerecke, J. Ein Beitrag Zur Gaslöslichkeit in Elektrolytlösungen Untersucht Am Beispiel Der Löslichkeit von H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> Und NH<sub>3</sub> in Wasser Und Wässrigen Salzlösungen., Technische Hochschule für Chemie Carl Schorlemmer Leuna Merseburg.: Leuna Merseburg, **1969**.

- (179) Stewart, P. B.; Munjal, P. K. Solubility of Carbon Dioxide in Pure Water, Synthetic Sea Water and Synthetic Sea Water Concentrates at -5 to 25°C and 10 to 45 Atm Pressure. *Journal of Chemical & Engineering Data* **1970**, *15*, 67–71.
- (180) Power, G. G.; Stegall, H. Solubility of Gases in Human Red Blood Cell Ghosts. *J Appl Physiol* **1970**, *29*, 145–149.
- (181) Onda, K.; Sada, E.; Kobayashi, T.; Kito, S.; Ito, K. Salting-out- Parameters of Gas Solubility in Aqueous Salt Solutions. *Journal of Chemical Engineering of Japan* **1970**, *3*, 18–24.
- (182) Li, Y.-H.; Tsui, T.-F. The Solubility of CO<sub>2</sub> in Water and Sea Water. *Journal of Geophysical Research* **1971**, *76*, 4203–4207.
- (183) Barton, J. R.; Hsu, C. C. Solubility of Cyclopropane in Alkyl Carboxylic Acids. *Journal of Chemical & Engineering Data* **1971**, *16*, 93–95.
- (184) Murray, C. N.; Riley, J. P. The Solubility of Gases in Distilled Water and Sea Water—IV. Carbon Dioxide. *Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts* **1971**, *18*, 533–541.
- (185) Malinin, S. D.; Savelyeva, N. I. The Solubility of CO<sub>2</sub> in NaCl and CaCl<sub>2</sub> Solutions at 25, 50 and 75 °C under Elevated CO<sub>2</sub> Pressures. *Geochem. Int.* **1972**, *9*, 410–418.
- (186) Weiss, R. F. Carbon Dioxide in Water and Seawater: The Solubility of a Non-Ideal Gas. *Marine Chemistry* **1974**, *2*, 203–215.
- (187) Malinin, S. D.; Kurovskaya, N. A. Solubility of CO<sub>2</sub> in Chloride Solutions at Elevated Temperatures and CO<sub>2</sub> Pressures. *Geochem. Int.* **1975**, *12*, 199–201.
- (188) Tokunaga, J. Solubilities of Oxygen, Nitrogen, and Carbon Dioxide in Aqueous Alcohol Solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data* **1975**, *20*, 41–46.
- (189) Yasunishi, A.; Yoshida, F. Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Electrolyte Solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data* **1979**, *24*, 11–14.
- (190) Zawisza, A.; Malesinska, B. Solubility of Carbon Dioxide in Liquid Water and of Water in Gaseous Carbon Dioxide in the Range 0.2-5 MPa and at Temperatures up to 473 K. *Journal of Chemical & Engineering Data* **1981**, *26*, 388–391.
- (191) Drummond, S. E. Boiling and Mixing of Hydrothermal Fluids: Chemical Effects on Mineral Precipitation., Pennsylvania State University: Pennsylvania, **1981**.
- (192) Gillespie, P. C.; Wilson, G. M. *Vapor-Liquid and Liquid-Liquid Equilibria: Water-Methane, Water-Carbon Dioxide, Water-Hydrogen Sulfide, Water-n-Pentane, Water-Methane-n-Pentane*; Research Report RR-48; Gas Processors Association: Provo, Utah, **1982**.
- (193) Cramer, S. D. *Solubility of Methane, Carbon Dioxide, and Oxygen in Brines from 0 °C to 300 °C*; Report of Investigations 8706; Bureau of Mines: U.S.A, **1982**.
- (194) Burmakina, G. V.; Efanov, L. N.; Shnet, M. A. CO<sub>2</sub> Solubility in Aqueous Solutions of Some Electrolytes and Sucrose. *Russian Journal of Physical Chemistry* **1982**, *56*, 705–707.
- (195) Briones, J. A.; Mullins, J. C.; Thies, M. C.; Kim, B.-U. Ternary Phase Equilibria for Acetic Acid-Water Mixtures with Supercritical Carbon Dioxide. *Fluid Phase Equilibria* **1987**, *36*, 235–246.
- (196) Postigo, M. A.; Katz, M. Solubility and Thermodynamics of Carbon Dioxide in Aqueous Ethanol Solutions. *Journal of Solution Chemistry* **1987**, *16*, 1015–1024.

- (197) Nakayama, T.; Sagara, H.; Arai, K.; Saito, S. High Pressure Liquid-Liquid Equilibria for the System of Water, Ethanol and 1,1-Difluoroethane at 323.2 K. *Fluid Phase Equilibria* **1987**, *38*, 109–127.
- (198) Müller, G.; Bender, E.; Maurer, G. Das Dampf-Flüssigkeitsgleichgewicht Des Ternären Systems Ammoniak-Kohlendioxid-Wasser Bei Hohen Wassergehalten Im Bereich Zwischen 373 Und 473 Kelvin. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1988**, *92*, 148–160.
- (199) D'souza, R.; Patrick, J. R.; Teja, A. S. High Pressure Phase Equilibria in the Carbon Dioxide - *n* -Hexadecane and Carbon Dioxide - Water Systems. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **1988**, *66*, 319–323.
- (200) Nighswander, J. A.; Kalogerakis, N.; Mehrotra, A. K. Solubilities of Carbon Dioxide in Water and 1 Wt. % Sodium Chloride Solution at Pressures up to 10 MPa and Temperatures from 80 to 200°C. *Journal of Chemical & Engineering Data* **1989**, *34*, 355–360.
- (201) Eremina, A. O.; Efanov, L. N.; Sorokina, N. A. Structural Transformation in Aqueous Solutions of Electrolytes. *Russian Journal of Physical Chemistry* **1989**, *63*, 1361–1363.
- (202) Traub, P.; Stephan, K. High-Pressure Phase Equilibria of the System CO<sub>2</sub>—Water—Acetone Measured with a New Apparatus. *Chemical Engineering Science* **1990**, *45*, 751–758.
- (203) King, M. B.; Mubarak, A.; Kim, J. D.; Bott, T. R. The Mutual Solubilities of Water with Supercritical and Liquid Carbon Dioxides. *The Journal of Supercritical Fluids* **1992**, *5*, 296–302.
- (204) Crovetto, R.; Wood, R. H. Solubility of CO<sub>2</sub> in Water and Density of Aqueous CO<sub>2</sub> near the Solvent Critical Temperature. *Fluid Phase Equilibria* **1992**, *74*, 271–288.
- (205) Dohrn, R.; Bünz, A. P.; Devlieghere, F.; Thelen, D. Experimental Measurements of Phase Equilibria for Ternary and Quaternary Systems of Glucose, Water, CO<sub>2</sub> and Ethanol with a Novel Apparatus. *Fluid Phase Equilibria* **1993**, *83*, 149–158.
- (206) Yuan, C. B.; Yang, J. Z. Solubilities and Activity Coefficients of CO<sub>2</sub> in NaCl + 15mass% Glucose–Water Mixture from 278.15 to 318.15 K. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* **1993**, 80–83.
- (207) Rumpf, B.; Nicolaisen, H.; Ocal, C.; Maurer, G. Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions of Sodium Chloride: Experimental Results and Correlation. *Journal of Solution Chemistry* **1994**, *23*, 431–448.
- (208) Vazquez Una, G.; Chenlo Romero, F.; Pereira Goncalves, G.; Peaguda Lorenzo, J. Solubility of CO<sub>2</sub> in Aqueous Solutions of Saccharose, Glucose, Fructose, and Glycerin. *Journal of Chemical & Engineering Data* **1994**, *39*, 639–642.
- (209) Zheng, D.-Q.; Guo, T.-M.; Knapp, H. Experimental and Modeling Studies on the Solubility of CO<sub>2</sub>, CHClF<sub>2</sub>, CHF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>F<sub>2</sub> in Water and Aqueous NaCl Solutions under Low Pressures. *Fluid Phase Equilibria* **1997**, *129*, 197–209.
- (210) Teng, H.; Yamasaki, A. Solubility of Liquid CO<sub>2</sub> in Synthetic Sea Water at Temperatures from 278 K to 293 K and Pressures from 6.44 MPa to 29.49 MPa, and Densities of the Corresponding Aqueous Solutions. *Journal of Chemical & Engineering Data* **1998**, *43*, 2–5.

- (211) Dhima, A.; de Hemptinne, J.-C.; Jose, J. Solubility of Hydrocarbons and CO<sub>2</sub> Mixtures in Water under High Pressure. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1999**, *38*, 3144–3161.
- (212) Bamberger, A.; Sieder, G.; Maurer, G. High-Pressure (Vapor+liquid) Equilibrium in Binary Mixtures of (Carbon Dioxide+water or Acetic Acid) at Temperatures from 313 to 353 K. *The Journal of Supercritical Fluids* **2000**, *17*, 97–110.
- (213) Servio, P.; Englezos, P. Effect of Temperature and Pressure on the Solubility of Carbon Dioxide in Water in the Presence of Gas Hydrate. *Fluid Phase Equilibria* **2001**, *190*, 127–134.
- (214) Anderson, G. K. Solubility of Carbon Dioxide in Water under Incipient Clathrate Formation Conditions. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2002**, *47*, 219–222.
- (215) Kiepe, J.; Horstmann, S.; Fischer, K.; Gmehling, J. Experimental Determination and Prediction of Gas Solubility Data for CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O Mixtures Containing NaCl or KCl at Temperatures between 313 and 393 K and Pressures up to 10 MPa. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2002**, *41*, 4393–4398.
- (216) Teng, H.; Yamasaki, A. Pressure-Mole Fraction Phase Diagrams for CO<sub>2</sub>-Pure Water System under Temperatures and Pressures Corresponding to Ocean Waters at Depth to 3000 M. *Chemical Engineering Communications* **2002**, *189*, 1485–1497.
- (217) Chapoy, A.; Mohammadi, A. H.; Chareton, A.; Tohidi, B.; Richon, D. Measurement and Modeling of Gas Solubility and Literature Review of the Properties for the Carbon Dioxide–Water System. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2004**, *43*, 1794–1802.
- (218) Valtz, A.; Chapoy, A.; Coquelet, C.; Paricaud, P.; Richon, D. Vapour–Liquid Equilibria in the Carbon Dioxide–Water System, Measurement and Modelling from 278.2 to 318.2K. *Fluid Phase Equilibria* **2004**, *226*, 333–344.
- (219) Blencoe, J. G. The CO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O System: IV. Empirical, Isothermal Equations for Representing Vapor-Liquid Equilibria at 110–350 °C,  $P \leq 150$  MPa. *American Mineralogist* **2004**, *89*, 1447–1455.
- (220) Bermejo, M. D.; Martín, A.; Florusse, L. J.; Peters, C. J.; Cocero, M. J. The Influence of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> on the CO<sub>2</sub> Solubility in Water at High Pressure. *Fluid Phase Equilibria* **2005**, *238*, 220–228.
- (221) Dalmolin, I.; Skovroinski, E.; Biasi, A.; Corazza, M. L.; Dariva, C.; Oliveira, J. V. Solubility of Carbon Dioxide in Binary and Ternary Mixtures with Ethanol and Water. *Fluid Phase Equilibria* **2006**, *245*, 193–200.
- (222) Qin, J.; Rosenbauer, R. J.; Duan, Z. Experimental Measurements of Vapor–Liquid Equilibria of the H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> Ternary System. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2008**, *53*, 1246–1249.
- (223) Siqueira Campos, C. E. P.; Penello, J. R.; Pellegrini Pessoa, F. L.; Cohen Uller, A. M. Experimental Measurement and Thermodynamic Modeling for the Solubility of Methane in Water and Hexadecane. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2010**, *55*, 2576–2580.
- (224) Han, X.; Yu, Z.; Qu, J.; Qi, T.; Guo, W.; Zhang, G. Measurement and Correlation of Solubility Data for CO<sub>2</sub> in NaHCO<sub>3</sub> Aqueous Solution. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2011**, *56*, 1213–1219.

- (225) Ferrentino, G.; Barletta, D.; Balaban, M. O.; Ferrari, G.; Poletto, M. Measurement and Prediction of CO<sub>2</sub> Solubility in Sodium Phosphate Monobasic Solutions for Food Treatment with High Pressure Carbon Dioxide. *The Journal of Supercritical Fluids* **2010**, *52*, 142–150.
- (226) Ferrentino, G.; Barletta, D.; Donsì, F.; Ferrari, G.; Poletto, M. Experimental Measurements and Thermodynamic Modeling of CO<sub>2</sub> Solubility at High Pressure in Model Apple Juices. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010**, *49*, 2992–3000.
- (227) Lucile, F.; Cézac, P.; Contamine, F.; Serin, J.-P.; Houssin, D.; Arpentinier, P. Solubility of Carbon Dioxide in Water and Aqueous Solution Containing Sodium Hydroxide at Temperatures from (293.15 to 393.15) K and Pressure up to 5 MPa: Experimental Measurements. *Journal of Chemical & Engineering Data* **2012**, *57*, 784–789.
- (228) Rosenqvist, J.; Kilpatrick, A. D.; Yardley, B. W. D. Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Fluids and Mineral Suspensions at 294K and Subcritical Pressures. *Applied Geochemistry* **2012**, *27*, 1610–1614.
- (229) Hou, S.-X.; Maitland, G. C.; Trusler, J. P. M. Measurement and Modeling of the Phase Behavior of the (Carbon Dioxide+water) Mixture at Temperatures from 298.15K to 448.15K. *The Journal of Supercritical Fluids* **2013**, *73*, 87–96.
- (230) Fonseca, J. M. S.; von Solms, N. Synthetic Methods in Phase Equilibria: A New Apparatus and Error Analysis of the Method. *The Journal of Supercritical Fluids* **2014**, *86*, 49–56.
- (231) Bastami, A.; Allahgholi, M.; Pourafshary, P. Experimental and Modelling Study of the Solubility of CO<sub>2</sub> in Various CaCl<sub>2</sub> Solutions at Different Temperatures and Pressures. *Petroleum Science* **2014**, *11*, 569–577.
- (232) Carvalho, P. J.; Pereira, L. M. C.; Gonçalves, N. P. F.; Queimada, A. J.; Coutinho, J. A. P. Carbon Dioxide Solubility in Aqueous Solutions of NaCl: Measurements and Modeling with Electrolyte Equations of State. *Fluid Phase Equilibria* **2015**, *388*, 100–106.
- (233) Caumon, M.-C.; Sterpenich, J.; Randi, A.; Pironon, J. Measuring Mutual Solubility in the H<sub>2</sub>O–CO<sub>2</sub> System up to 200bar and 100°C by in Situ Raman Spectroscopy. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2016**, *47*, 63–70.
- (234) Gilbert, K.; Bennett, P. C.; Wolfe, W.; Zhang, T.; Romanak, K. D. CO<sub>2</sub> Solubility in Aqueous Solutions Containing Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>: The Effects of Electrostricted Water and Ion Hydration Thermodynamics. *Applied Geochemistry* **2016**, *67*, 59–67.
- (235) Wang, J.; He, B.; Xie, L.; Bei, K.; Li, G.; Chen, Z.; Chou, I.-M.; Lin, C.; Pan, Z. Determination of CO<sub>2</sub> Solubility in Water and NaCl Solutions under Geological Sequestration Conditions Using a Fused Silica Capillary Cell with in Situ Raman Spectroscopy. *J. Chem. Eng. Data* **2019**, *64*, 2484–2496.
- (236) Mackenzie, J. J. Über Die Absorption Der Gase Durch Salzlösungen. *Annalen der Physik* **1877**, *237*, 438–451.
- (237) Gjaldbaek, J. C. The Solubility of Carbon Dioxide in Perfluoro-n-Heptane, Normal Heptane, Cyclo-Hexane, Carbon Tetrachloride, Benzene, Carbon Disulphide and Aqueous Solution of Aerosol. *Acta Chemica Scandinavica* **1953**, *7*, 537–544.

- (238) Vazquez Una, G.; Chenlo Romero, F.; Pereira Goncalves, G.; Peaguda Lorenzo, J. Solubility of CO<sub>2</sub> in Aqueous Solutions of NaCl, CuSO<sub>4</sub>, KI and NaBr. *Anales de Quimica* **1994**, *90*, 324–328.
- (239) Hou, S.-X.; Maitland, G. C.; Trusler, J. P. M. Phase Equilibria of (CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O+NaCl) and (CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O+KCl): Measurements and Modeling. *The Journal of Supercritical Fluids* **2013**, *78*, 78–88.
- (240) Messabeb, H.; Contamine, F.; Cézac, P.; Serin, J. P.; Gaucher, E. C. Experimental Measurement of CO<sub>2</sub> Solubility in Aqueous NaCl Solution at Temperature from 323.15 to 423.15 K and Pressure of up to 20 MPa. *J. Chem. Eng. Data* **2016**, *61*, 3573–3584.
- (241) Caumon, M.-C.; Sterpenich, J.; Randi, A.; Pironon, J. Experimental Mutual Solubilities of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O in Pure Water and NaCl Solutions. *Energy Procedia* **2017**, *114*, 4851–4856.
- (242) Plyasunova, N. V.; Shmulovich, K. I. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1991**, *319*, 238–142.
- (243) Corti, H. R.; Krenzer, M. E.; De Pablo, J. J.; Prausnitz, J. M. Effect of a Dissolved Gas on the Solubility of an Electrolyte in Aqueous Solution. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1990**, *29*, 1043–1050.
- (244) Rumpf, B.; Maurer, G. An Experimental and Theoretical Investigation on the Solubility of Carbon Dioxide in Aqueous Solutions of Strong Electrolytes. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1993**, *97*, 85–97.
- (245) Taylor, B. N.; Kuyatt, C. E. *Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results*; NIST Technical Note 1297; NIST, **1994**.

# Annexes

## Annexes du Chapitre 1 : Etude Bibliographique

- Annexe 1-1.** Données expérimentales de solubilité de la littérature pour CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O \_\_\_ 191
- Annexe 1-2.** Données expérimentales de solubilité de la littérature pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl \_\_\_\_\_ 193
- Annexe 1-3.** Données expérimentales de solubilité de la littérature pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub> \_\_\_\_\_ 194
- Annexe 1-4.** Données expérimentales de solubilité de la littérature pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-KCl \_\_\_\_\_ 194
- Annexe 1-5.** Données expérimentales de solubilité de la littérature pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-MgCl<sub>2</sub> \_\_\_\_\_ 195
- Annexe 1-6.** Données expérimentales de solubilité de la littérature pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> \_\_\_\_\_ 195
- Annexe 1-7.** Données expérimentales de solubilité de la littérature pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-MgSO<sub>4</sub> \_\_\_\_\_ 195
- Annexe 1-8.** Données expérimentales de solubilité de la littérature pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> \_\_\_\_\_ 195

## Annexes du Chapitre 2 : Matériels et méthodes

- Annexe 2-1.** Cahier des charges du pilote destiné aux études de corrosion des matériaux en milieu aqueux \_\_\_\_\_ 196
- Annexe 2-2.** Calcul des incertitudes de mesure \_\_\_\_\_ 198
- Annexe 2-3.** Contraintes imposées aux composantes pour les éléments carbone, calcium, chlore, manganèse, azote, sodium, oxygène et silicium détectés par XPS lors de l'analyse des matériaux \_\_\_\_\_ 204
- Annexe 2-4.** Contraintes imposées aux composantes pour les éléments fer, chrome et nickel détectés par XPS lors de l'analyse des matériaux \_\_\_\_\_ 205

## Annexes du Chapitre 4 : Résultats de l'étude de corrosion

- Annexe 4-1.** Table des compositions déterminées par XPS des différentes préparations de l'acier DC01 \_\_\_\_\_ 206
- Annexe 4-2.** Table des compositions déterminées par XPS de l'acier DC01 exposé à 50°C \_\_\_\_\_ 207
- Annexe 4-3.** Table de composition déterminée par XPS de l'acier DC01 (zone en phase gazeuse) exposé à 50°C \_\_\_\_\_ 208

---

<b>Annexe 4-4.</b> Table des compositions déterminées par XPS de l'acier DC01 exposé à 100°C	209
<b>Annexe 4-5.</b> Table de composition déterminée par XPS de la préparation 4 de l'acier inoxydable 304L	210
<b>Annexe 4-6.</b> Table des compositions déterminées par XPS de l'acier inoxydable 304 L exposé à 50°C	211
<b>Annexe 4-7.</b> Table des compositions déterminées par XPS de l'acier inoxydable 304 L exposé à 100°C	212

Annexe 1-1. Données expérimentales de solubilité de la littérature pour CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

Auteur	Année	Réf	P/MPa	T/K	nb data
Bunsen	1855	<sup>131</sup>	0,1	277-295	6
de Khanikof and Louguinine	1867	<sup>132</sup>	0,947-4,163	288,15	10
Setschenow	1874	<sup>133</sup>	0,1	288,35-290,25	8
Setschenow	1877	<sup>134</sup>	0,1	288,35-296,15	26
Setschenow	1879	<sup>135</sup>	0,1	310,4	4
Setschenow	1889	<sup>136</sup>	0,1	288,35	2
Bohr and Bock	1891	<sup>137</sup>	0,1	310,44-373,15	2
Setschenow	1892	<sup>138</sup>	0,1	288,35	12
Prytz and Holst	1895	<sup>139</sup>	0,1	273,15	2
Bohr	1899	<sup>140</sup>	0,1	273,15-334,55	15
Hantzch and Vagt	1901	<sup>141</sup>	0,1	273,15-363,15	8
Geffcken	1904	<sup>142</sup>	0,1	288,14-298,15	2
Findlay and Creighton	1910	<sup>143</sup>	0,0991-0,1801	298,15	10
Sander	1912	<sup>144</sup>	2,45-16,67	293,15-375,15	55
Findlay and Shen	1912	<sup>145</sup>	0,1007-0,18	298,15	12
Findlay and Williams	1913	<sup>146</sup>	0,0351-0,1024	298,15	10
Findlay and Howell	1915	<sup>147</sup>	0,0363-0,1317	298,15	18
Kunerth	1922	<sup>148</sup>	0,1	293,15-307,15	8
Buch	1926	<sup>149</sup>	0,1	292,95-293,95	14
Morgan and Pyne	1930	<sup>150</sup>	0,1	298,15	2
Morgan and Maass	1931	<sup>151</sup>	0,01-0,1	273,15-298,15	19
Kritschewsky et al.	1935	<sup>152</sup>	0,5-3	293,15-303,15	9
Kobe and Williams	1935	<sup>153</sup>	0,1	298,15	1
Shedlovsky and MacInnes	1935	<sup>154</sup>	0,1	298,15	1
<b>Zel'vinskii</b>	<b>1937</b>	<sup>33</sup>	<b>1,07-9,4</b>	<b>273,15-373,15</b>	<b>60</b>
Orcutt and SeEVERS	1937	<sup>155</sup>	0,1	298,15	1
Curry and Hazelton	1938	<sup>156</sup>	0,1	298,15	4
<b>Wiebe and Gaddy</b>	<b>1939</b>	<sup>157</sup>	<b>2,5-70,9</b>	<b>323,15-373,15</b>	<b>29</b>
Van Slyke	1939	<sup>158</sup>	0,1	295,95-298,65	6
Wiebe and Gaddy	1940	<sup>159</sup>	2,5-50,66	291,15-313,15	22
Markham and Kobe	1941	<sup>160</sup>	0,1	273,15-313-15	3

Auteur	Année	Réf	P/MPa	T/K	nb data
Harned and Davis	1943	<sup>161</sup>	0,1	273,15-323,15	18
<b>Prutton and Savage</b>	<b>1945</b>	<sup>35</sup>	<b>2,33-70,31</b>	<b>374-393</b>	<b>26</b>
Koch	1949	<sup>162</sup>	0,014-0,02	291-295	6
Morrison and Billet	1952	<sup>163</sup>	0,1	286-347	19
Rosenthal	1954	<sup>164</sup>	0,1	293	1
Dodds et al.	1956	<sup>165</sup>	0,1-5	278-298	19
<b>Houghton et al.</b>	<b>1957</b>	<sup>166</sup>	<b>0,1-3,6</b>	<b>273-373</b>	<b>169</b>
Shchennikova et al.	1957	<sup>167</sup>	0,1	293-348	21
Malinin	1959	<sup>168</sup>	9,8-49	473-603	79
Bartels and Wrbitzky	1960	<sup>169</sup>	0,1	288-311	6
Novak et al.	1961	<sup>170</sup>	0,01-0,1	284-350	54
<b>Tödheide and Frank</b>	<b>1963</b>	<sup>171</sup>	<b>20-50</b>	<b>323-373</b>	<b>105</b>
Austin et al.	1963	<sup>172</sup>	0,1	293-311	5
Ellis and Golding	1963	<sup>173</sup>	1,5-7,55	450-607	15
<b>Takenouchi and Kennedy</b>	<b>1964</b>	<sup>39</sup>	<b>10,0-150</b>	<b>383-623</b>	<b>116</b>
Yeh and Peterson	1964	<sup>174</sup>	0,1	298-318	4
<b>Takenouchi and Kennedy</b>	<b>1965</b>	<sup>175</sup>	<b>10,0-140</b>	<b>423-623</b>	<b>33</b>
Vilcu and Gainar	1967	<sup>176</sup>	2,5-7,6	293-308	20
<b>Matous et al.</b>	<b>1969</b>	<sup>177</sup>	<b>0,9-3,9</b>	<b>303-353</b>	<b>13</b>
Gerecke	1969	<sup>178</sup>	0,1	288-333	10
Stewart and Munjal	1970	<sup>179</sup>	1 - 4,5	273-298	12
Power and Stegall	1970	<sup>180</sup>	0,1	310	1
Onda et al.	1970	<sup>181</sup>	0,1	298	1
Li and Tsui	1971	<sup>182</sup>	0,1	273-303	5
Barton and Hsu	1971	<sup>183</sup>	0,1	273-313	3
Murray and Riley	1971	<sup>184</sup>	0,1	274-308	8
<b>Malinin and Savelyeva</b>	<b>1972</b>	<sup>185</sup>	<b>4,8</b>	<b>298-358</b>	<b>11</b>
Weiss	1974	<sup>186</sup>	0,1	293	5
<b>Malinin and Kurovskaya</b>	<b>1975</b>	<sup>187</sup>	<b>4,8</b>	<b>298-373</b>	<b>9</b>
Tokunaga	1975	<sup>188</sup>	0,1	283-313	4
Yasunishi and Yoshida	1979	<sup>189</sup>	0,1	288-308	3
<b>Zawisza and Malesinska</b>	<b>1981</b>	<sup>190</sup>	<b>0,237-5,3</b>	<b>323-473</b>	<b>33</b>

Auteur	Année	Réf	P/Mpa	T/K	nb data
Shagiakhmetov and Tarzimanov	1981	37	10,0-80,0	323-423	14
Drummond	1981	191	3,8-16,9	303-564	19
Gillespie and Wilson	1982	192	0,7-20,3	288-366	40
Cramer	1982	193	0,8-5,8	306-486	7
Burmakina et al.	1982	194	0,1	298	1
Briones et al.	1987	195	6,8-17,7	323	8
Postigo and Katz	1987	196	0,1	288-308	5
Nakayama et al.	1987	197	3,63-10,99	298	6
Müller et al.	1988	198	0,3-8,1	373-473	49
D'Souza et al.	1988	199	10,1-15,3	323-348	4
Nighswander et al.	1989	200	2,0-10	352-471	33
Eremina et al.	1989	201	0,1	298-313	2
Traub and Stephan	1990	202	4,0-10	313	2
Sako et al.	1991	38	10-19,7	348-421	7
King et al.	1992	203	6,8-24,3	288-313	27
Crovetto and Wood	1992	204	17,6-19,6	623-631	15
Dohrn et al.	1993	205	10,0-30,0	323	3
Yuan and Yang	1993	206	0,1	278-318	5
Rumpf et al.	1994	207	1-5,7	323	7
Vazquez et al.	1994	208	0,1	298	5
Zheng et al.	1997	209	0,04-0,1	278-338	10
Teng et al.	1998	210	6,4-29,5	278-293	24
Dhima et al.	1999	211	10-100	344	7
Bamberger et al.	2000	212	4,0-14	323-353	29
Servio and Englezos	2001	213	2,0-5,0	273-283	9
Anderson	2002	214	0,1-2,2	274-288	54
Kiepe et al.	2002	215	0,01-9,3	313-393	43
Teng and Yamasaki	2002	216	7,5-30	298	6
Bando et al.	2003	31	10,0-20,0	303-333	12
Sabirzyanov et al.	2003	29	10,0-80,0	298-423	17
Chapoy et al.	2004	217	0,2-9	274-351	27
Valtz et al.	2004	218	0,5-8	278-318	47

Auteur	Année	Réf	P/Mpa	T/K	nb data
Blencoe	2004	219	20-30	623	5
Li et al.	2004	46	3,3-19,8	332	6
Bermejo et al.	2005	220	1,5-8,3	296-369	26
Dalmolin et al.	2006	221	0,1-0,5	288-323	49
Koschel et al.	2006	36	2,06-20,2	323-373	8
Qin et al.	2008	222	10,6-50	323-375	7
Siqueira Campos et al.	2009	223	0,5-5	313-343	18
Han et al.	2009	224	4,3-18,3	313-343	28
Ferrentino et al. (a)	2010	225	7,6-13,1	308-323	9
Ferrentino et al. (b)	2010	226	7,5-15,0	313	4
Liu et al.	2011	47	2,0-16	308-328	31
Yan et al.	2011	32	5,0-40,0	233-413	18
Savary et al.	2012	111	11,3-33,7	393	3
Lucile et al.	2012	227	0,54-5,1	298-393	30
Rosenqvist et al.	2012	228	0,3-3,9	294	7
Langlais	2013	110	1,0-20	298-423	12
Hou et al.	2013	229	1,0-18	298-448	42
Tong et al.	2013	48	7,2-27	374	5
Guo et al.	2014	22	10,0-120,0	273-573	131
Fonseca and von Solms	2014	230	0,4-0,6	298-299	8
Bastami et al.	2014	231	6,8-20,7	328-375	10
Carvalho et al.	2015	232	0,3-12,1	283-363	66
Mohammadian et al.	2015	112	0,1-21,3	333-373	20
Zhao et al.	2015	41	10,0-15,0	323-423	4
Caumon et al.	2016	233	0,3-20	338-373	22
Jacob et al.	2016	50	1,38-12,41	297	51
Gilbert et al.	2016	234	10,9-34	308-413	8
Messabeb	2017	21	5,0-20,0	323-423	12
Liborio	2017	30	2,3-16,2	323	4
Ahmadi and Chapoy	2018	51	1,3-42	300-423	29
Wang et al.	2019	235	3-30	303-353	198

**Annexe 1-2.** Données expérimentales de solubilité de la littérature pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-NaCl

Auteur	Année	Réf	P/Mpa	T/K	Salinité / mol.kgw <sup>-1</sup>	nb data
Mackenzie	1877	236	0,1	279-296	1,3 - 6	11
Setchenow	1892	138	0,1	288	0,2 - 6,1	9
Kobe and Williams	1935	153	0,1	298	1,9 - 5,7	3
Markham & Kobe	1941	160	0,1	273-313	0 - 4	15
Harned and Davis	1943	161	0,1	273 - 323	0 - 3	92
Gjaldbaek	1953	237	0,1	293	0 - 5,67	3
Ellis and Golding	1963	173	2,5 - 9	445 - 603	0,5 - 2	39
Yeh and Peterson	1964	174	0,1	298-318	0,16	4
Takenouchi & Kennedy	1965	175	10-138	423,15-723,15	1,1 à 4,3	86
Onda et al.	1970	181	0,1	298	0,5 - 3,2	8
Li and Tsui	1971	182	0,1	277-303	0,64	3
Malinin & Savelyeva	1972	185	4,795	298,15-348,15	0,4 à 4,9	26
Malinin & Kurovskaya	1975	187	4,795	298,15-423,15	1 à 6,8	27
Yasunishi & Yoshida	1979	189	0,1	288-308	0,4-5,1	27
Drummond	1981	191	3,5-3,9	292,85-673,15	1 à 6,5	126
Burmakina et al.	1982	194	0,1	298	0,001 - 0,2	9
Nighswander et al.	1989	200	2,0 - 10	353,15-473,65	0,17	34
He and Morse	1993	52	0,39-9,79	273-363	0,5-6	31
Rumpf et al.	1994	207	0,5 -9,5	313,15-433,15	4 à 6	69
Vazquez et al. (a)	1994	208	0,1	298	0,7 - 2,9	4
Vazquez et al. (b)	1994	238	0,1	293-308	0,7 - 2,9	16
Zheng et al.	1997	209	0,05-0,085	278-338	0,7 - 3,3	18
Kiepe et al.	2002	215	0,1 -10	313,15-353,15	0,5 à 4,3	70
Bando et al.	2003	31	10,0 - 20	303,15-333,15	1 à 3	36
Koschel et al.	2006	36	5,0 -20	323,1-373,1	1 à 3	14
Ferrentino et al.	2010	226	10,0-15,0	313	0,18	2
Liu et al.	2011	47	2,1 - 15,83	318,15	1,93	8
Yan et al.	2011	32	5,0 - 40	323,2-413,2	1 à 5	36
Savary et al.	2012	111	12,5 - 34,1	393,15	2	7
Rosenqvist et al.	2012	228	0,3-3,9	294	1	6
Hou et al.	2013	239	0,28-18,08	323,15-423,15	2,5 à 4	36
Langlais	2013	110	2,5-20	298-423	1	49
Carvalho et al.	2015	232	1,02-12,25	293,08-353,23	0,25 à 2	44
Mohammadian et al.	2015	112	0,1-21,3	333,15-353,15	0,0172 à 0,258	49
Zhao et al.	2015	41	15	323,15-423,15	1 à 6	18
Guo et al.	2016	24	10,0-40,0	273,15-473,15	1 à 5	180
Messabeb et al.	2016	240	5,0-20,0	323,15-473,15	1 à 6	36
Jacob et al.	2016	50	1,72-11,58	297	1 à 4	38
Gilbert et al.	2016	234	9,9 - 35,8	308 - 413	1,88 - 3,4	16
Liborio	2017	30	4,9 - 9,9	323	1,99	2
Caumon et al.	2017	241	0,5-20	373	1 à 2	nd
Wang et al.	2019	235	3-30	303-353	1 à 3	306

**Annexe 1-3.** Données expérimentales de solubilité de la littérature pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub>

Auteur	Année	Réf	P/Mpa	T/K	Salinité / mol.kgw <sup>-1</sup>	nb data
Mackenzie	1877	236	0,1	281-303	0,4-1,7	16
Setchenow	1892	138	0,1	288	0,15-5	11
Kobe and Williams	1935	153	0,1	298	6	1
Prutton and Savage	1945	35	1,52-70,9	348-394	1,0-3,9	116
Onda et al.	1970	181	0,1	298	0,17-2,2	8
Malinin and Savelyeva	1972	185	4,795	293-353	0,2-4,4	26
Malinin and Kurovskaya	1975	187	4,795	373-423	0,9-8,8	14
Yasunishi and Yoshida	1979	189	0,1	298-308	0,2-4,5	16
Eremina et al.	1989	201	0,1	298-313	0,0023-0,025	21
Plyasunova et al.	1991	242	100-300	773	1-2,25	6
He and Morse	1993	52	0,03-0,1	273-363	0,1-5,0	26
Liu et al.	2011	47	2,09-15,86	318	1	8
Tong et al.	2013	48	1,5-38	308-424	1,0-5,0	36
Bastami et al.	2014	231	6,89-20,6	328-375	1,9-4,8	22
Zhao et al.	2015	42	15	323-423	0,33-2	18
Gilbert et al.	2016	234	1,92-11,7	323-335	0,1 - 1,0	4
Messabeb	2017	21	5,0-20,0	323-423	1,0-6,0	36
Liborio et al.	2017	30	5-15,3	323-373	0,7 - 1,94	8

**Annexe 1-4.** Données expérimentales de solubilité de la littérature pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-KCl

Auteur	Année	Réf	P/Mpa	T/K	Salinité / mol.kgw <sup>-1</sup>	nb data
Mackenzie	1877	236	0,1	281-295	0,9-3,9	12
Setchenow	1892	138	0,1	288	0,9-2,8	3
Geffcken	1904	142	0,1	288-298	0,4-1,1	8
Findlay and Shen	1912	145	0,1	298	0,25-1	4
Markham and Kobe	1941	160	0,1	273-313	0,1-4	16
Gerecke	1969	178	0,1	288-333	0,5-3,3	40
Yasunishi and Yoshida	1979	189	0,1	298-308	0,4-4,7	16
Burmakina et al.	1982	194	0,1	298	0,001-0,2	8
He and Morse	1993	52	0,03-0,1	273-363	0,1-5	26
Kiepe et al.	2002	215	0,1-10,0	313-353	0,5-4	96
Kamps et al.	2007	43	0,5-9	313-433	1,9-4,1	102
Liu et al.	2011	47	2,09-15,8	318	1,5	8
Hou et al.	2013	239	2,7-18,2	323-423	2,5-4	36
Zhao et al.	2015	42	15	323-423	0,5-4,5	18

**Annexe 1-5.** Données expérimentales de solubilité de la littérature pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-MgCl<sub>2</sub>

Auteur	Année	Réf	P/Mpa	T/K	Salinité mol.kgw <sup>-1</sup>	nb data
Kobe and Williams	1935	153	0,1	298	4,5	1
Yasunishi and Yoshida	1979	189	0,1	288-308	0,1-4,4	29
He and Morse	1993	52	0,03-0,1	273-363	0,1-5	27
Tong et al.	2013	48	1,2-35	308-424	1,0-5,0	39
Zhao et al.	2015	42	15	323-423	0,33-2	18

**Annexe 1-6.** Données expérimentales de solubilité de la littérature pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Auteur	Année	Réf	P/Mpa	T/K	Salinité mol.kgw <sup>-1</sup>	nb data
Setchenow	1892	138	0,1	288	0,1-2	7
Markham and Kobe	1941	160	0,1	298-313	0,25-1,5	8
Schennikova et al.	1957	167	0,1	298-348	0,2-1,68	25
Gerecke et al.	1969	178	0,1	288-333	0,25-1	28
Onda et al.	1970	181	0,1	298	0,5-1,4	3
Yasunishi and Yoshida	1979	189	0,1	288-308	0,21-2,2	26
Corti et al.	1990	243	3,79-14,51	323-348	0,95-2,72	10
Rumpf and Maurer	1993	244	0,01-10	313-433	1,0-2,0	111
He and Morse	1993	52	0,03-0,1	273-363	0,01-3	24
Bermejo et al.	2005	220	1,98-13,11	298-268	0,25-1,0	113
Liborio	2017	30	5	323	0,73	1

**Annexe 1-7.** Données expérimentales de solubilité de la littérature pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-MgSO<sub>4</sub>

Auteur	Année	Réf	P/Mpa	T/K	Salinité mol.kgw <sup>-1</sup>	nb data
Setchenow	1892	138	0,1	288	0,2-2,6	5
Markham and Kobe	1941	160	0,1	273-313	0,5-2	9
Gerecke et al.	1969	178	0,1	288-333	0,25-2	38
Yasunishi and Yoshida	1979	189	0,1	298	0,11-2,27	8
He and Morse	1993	52	0,03-0,1	273-363	0,1-4	26

**Annexe 1-8.** Données expérimentales de solubilité de la littérature pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Auteur	Année	Réf	P / MPa	T/K	Salinité mol.kgw <sup>-1</sup>	nb data
Yasunishi and Yoshida	1979	189	0,1	298	0,093-0,45	4
He and Morse	1993	52	0,03-0,1	273-363	0,01-0,9	24

**Annexe 2-1.** Cahier des charges du pilote destiné aux études de corrosion des matériaux en milieu aqueux

- Objectif de l'étude :

L'objectif de l'étude est de caractériser la corrosion sur des coupons de matériaux métalliques soumis à un temps de séjour plus ou moins long (pouvant aller jusqu'à 6 mois) dans un milieu aqueux salé en équilibre thermodynamique avec une phase gazeuse sous haute pression et haute température.

La phase aqueuse contiendra des sels (NaCl, CaCl<sub>2</sub>...) pouvant aller jusqu'à saturation. Cette phase pourra éventuellement contenir des microorganismes.

La composition de la phase gazeuse sera variable en fonction des manipulations. Elle pourra être constituée de CO<sub>2</sub> pur, CH<sub>4</sub> pur ou de mélange de CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S (maximum 20%).

- Spécifications techniques :

L'installation doit comprendre 4 réacteurs où seront présents :

- une phase gazeuse et une phase aqueuse précédemment décrites
- des coupons de matériaux et leurs supports

Les conditions de fonctionnement doivent être :

- Pression : 1 à 20 MPa
- Température : 20 à 200°C

Les échantillons de matériaux à étudier, ou coupons, seront de dimensions maximales : 1 cm x 1 cm x 1 cm. 4 coupons devront pouvoir être positionnés dans la phase aqueuse de chaque réacteur sans qu'il n'y ait de contact entre eux. Pouvoir placer les coupons dans la phase gazeuse ou à l'interface liquide vapeur serait un plus.

Chaque réacteur devra être équipé d'une solution technique dont la fonction sera d'éviter que les coupons et le fluide ne soient en contact avec les parois du réacteur. Cette solution technique devra permettre de résister aux conditions de manipulations aux hautes températures et être inerte chimiquement afin d'éviter toute contamination du milieu à étudier. Les supports des coupons seront d'un matériau identique à celui de la solution technique.

Le volume de chaque réacteur doit être compris entre 100 et 200 cm<sup>3</sup>.

Le pilote doit permettre de suivre les processus de corrosion dans le temps (la durée d'une manipulation pourra atteindre 6 mois) à température constante, comprise entre 20 et 200°C, et sous pression comprise entre 0,1 et 20 MPa. Tous les équipements présents sur chaque réacteur devront supporter ces conditions de fonctionnement. Les réacteurs doivent également pouvoir être mis sous vide.

Chaque réacteur devra être thermostaté. Les écarts de température dans le volume doivent être inférieurs à 0,5°C entre le haut et le bas de chaque réacteur. Deux sondes de mesures sont donc nécessaires dans chaque réacteur : une dans la phase gazeuse et l'autre dans la phase aqueuse. La pression interne doit être mesurée avec le maximum de précision sur une gamme de pression de 0,1 à 20 MPa. Ces mesures doivent être transférées, affichées et stockées sur un PC.

L'alimentation en gaz du pilote est constituée d'une ligne d'alimentation. L'alimentation se fera grâce à des bouteilles de gaz. L'entrée du liquide dans le réacteur se fera par aspiration après mise au vide du réacteur.

Une agitation par barreau aimanté sera suffisante.

Le démontage de chaque réacteur et leur manutention doivent être faciles et sans risque. Chaque réacteur doit pouvoir être vidangé rapidement et nettoyé facilement.

- Sécurité :

Le pilote doit être protégé contre les risques de surpression par un disque de rupture. Le pilote sera placé sous un extracteur. En cas de fuite, des capteurs doivent permettre d'arrêter les alimentations en gaz et de vidanger le réacteur. Les températures doivent être surveillées par une solution adéquate. Une augmentation de la température vers des valeurs trop élevées doit entraîner une neutralisation du système de chauffe.

Les réacteurs doivent être construits suivant les normes en vigueur. Les milieux étudiés peuvent entraîner facilement la corrosion des équipements métalliques. Il est donc nécessaire de choisir des matériaux adaptés.

**Annexe 2-2. Calcul des incertitudes de mesure**

La méthode de calcul et d'expression de l'incertitude des résultats sur les mesures expérimentales est détaillée dans un document du NIST en 1994.<sup>245</sup>

On distingue deux types d'erreurs de mesure :

***Evaluation de type A de l'incertitude***

Cette incertitude est associée à la répétabilité de la mesure. En effet, lorsqu'un même opérateur répète plusieurs fois le mesurage d'une même grandeur dans des conditions identiques, les valeurs mesurées peuvent être différentes. Cette incertitude est déterminée par un traitement statistique des données obtenues, par exemple à partir du calcul de l'écart type.

***Evaluation de type B de l'incertitude***

Cette incertitude est associée à la méthode de mesurage et implique de connaître la précision des équipements de mesure. Elle est déterminée à partir de données fournies par le constructeur de l'appareil de mesure, de certificat d'étalonnage, ou encore grâce à l'hypothèse d'une loi de probabilité (uniforme, triangulaire ou gaussienne).

L'incertitude globale pourra ensuite être exprimée comme une composition de chaque type d'incertitude, multipliée par le facteur d'élargissement selon l'équation suivante :

$$u_c = k \cdot \sqrt{u_A^2 + u_B^2} \quad \text{A-2-2-1}$$

Le facteur d'élargissement  $k$  est généralement choisi entre 2 et 3, cela permet d'assurer un niveau de confiance pour l'incertitude globale respectivement de 95,45 ou 99,73 %.

***Détermination de l'incertitude sur la température :***

Il s'agit d'une incertitude de type B. La précision des sondes de température PT100 classe A est de 0,1 K. Par conséquent, l'incertitude  $u(T)$  est :

$$u(T) = \frac{0,1}{\sqrt{3}} = 0,06 \text{ K} \quad \text{A-2-2-2}$$

***Détermination de l'incertitude sur la pression :***

Il s'agit d'une incertitude de type B. La précision du capteur de pression Keller PA-33X est de  $\pm 0,15$  % de l'échelle maximale (0-30 MPa). Par conséquent, l'incertitude  $u(P)$  est :

$$u(P) = \frac{0,05}{\sqrt{3}} = 0,03 \text{ MPa} \quad \text{A-2-2-3}$$

### **Détermination de l'incertitude sur la solubilité :**

Il s'agit d'une incertitude composée d'une incertitude de type A et d'une incertitude de type B.

Tout d'abord, il faut prendre en compte la répétabilité des mesures de solubilité. L'incertitude de type A est donc calculée par l'écart type de cinq mesures pour chaque condition de température et pression, selon l'équation suivante :

$$u_A(m_{CO_2}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (m_{CO_2}^i - \overline{m_{CO_2}})^2}{n-1}} \quad \text{A-2-2-4}$$

Avec  $u_A(m_{CO_2})$  l'incertitude de type A,  $m_{CO_2}^i$  la valeur expérimentale de solubilité mesurée pour l'expérience  $i$ ,  $\overline{m_{CO_2}}$  la moyenne des valeurs expérimentales de solubilité mesurées pour  $n$  expériences et  $n$  le nombre d'expériences répétées.

Pour le calcul de l'incertitude de type B, il est nécessaire de connaître l'ensemble des paramètres qui impactent la précision de la mesure de solubilité du  $CO_2$ .

La précision de la sonde de pH n'est pas prise en compte. En effet, une incertitude sur la mesure donnée par la sonde pH peut engendrer une erreur sur le pH du volume d'équivalence. Cependant, c'est l'écart entre les deux volumes équivalents qui est nécessaire pour la détermination de la solubilité. Ainsi, l'imprécision de la sonde pH engendrerait des erreurs identiques sur la détermination de chaque volume et par conséquent, l'écart entre les deux volumes serait conservé, n'impactant pas la mesure de solubilité du  $CO_2$ .

De la même manière, l'incertitude sur la concentration de la solution de soude n'est pas considérée pour le calcul de l'incertitude de type B. En effet, cette solution est utilisée seulement dans le cadre du piégeage du dioxyde de carbone lors de l'étape d'échantillonnage. La précision sur cette concentration ne présente donc un intérêt que pour s'assurer de la conversion totale du  $CO_2$  en ions carbonates.

Pour rappel, pour le système  $CO_2$ - $H_2O$  par exemple, la solubilité du  $CO_2$  est calculée d'après la relation suivante :

$$m_{CO_2} = \frac{C_{HCl} \cdot (V_3 - V_2)}{m_{eau,éch}} = \frac{C_{HCl} \cdot (V_3 - V_2)}{m_{éch} - M_{CO_2} C_{HCl} \cdot (V_3 - V_2)} \quad \text{A-2-2-5}$$

Avec  $m_{CO_2}$  la solubilité du  $CO_2$  en phase aqueuse,  $C_{HCl}$  la concentration d'acide chlorhydrique,  $V_2$  et  $V_3$  les volumes d'équivalence,  $m_{eau,éch}$  la masse d'eau contenue dans l'échantillon,  $m_{éch}$  la masse de l'échantillon et  $M_{CO_2}$  la masse molaire du dioxyde de carbone.

L'incertitude de type B peut ainsi être calculée de la manière suivante :

$$u_B(m_{CO_2}) = \sqrt{\left(\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial C_{HCl}}\right)^2 u_B^2(C_{HCl}) + \left(\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial V_2}\right)^2 u_B^2(V_2) + \left(\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial V_3}\right)^2 u_B^2(V_3) + \left(\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial m_{éch}}\right)^2 u_B^2(m_{éch})} \quad \text{A-2-2-6}$$

L'incertitude de la concentration d'acide chlorhydrique  $u_B(C_{HCl})$  est donnée par le fournisseur VWR à  $\pm 0,2 \%$  soit  $0,0002 \text{ mol.L}^{-1}$ .

L'incertitude associée au volume d'équivalence  $u_B(V)$  est donnée par la précision de la seringue du titrateur automatique soit  $u_B(V) = 0,0015 \times V$

L'incertitude associée à la masse de l'échantillon de la phase aqueuse  $u_B(m_{éch})$  est donnée par la précision de la balance soit  $0,00006 \text{ g}$ .

Les dérivées partielles  $\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial C_{HCl}}$ ,  $\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial V_2}$ ,  $\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial V_3}$  et  $\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial m_{éch}}$  représentent les facteurs de sensibilité de la solubilité du  $CO_2$  vis-à-vis de chaque paramètre expérimental. Ils permettent de quantifier l'impact de l'incertitude de chaque paramètre sur la mesure finale. Elles s'expriment de la manière suivante :

$$\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial C_{HCl}} = \frac{(V_3 - V_2)m_{éch}}{[m_{éch} - M_{CO_2}C_{HCl}(V_3 - V_2)]^2} \quad \text{A-2-2-7}$$

$$\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial V_3} = \frac{C_{HCl}(m_{éch} - M_{CO_2}C_{HCl}V_2) - C_{HCl}^2V_2M_{CO_2}}{[(m_{éch} - M_{CO_2}C_{HCl}V_2) - M_{CO_2}C_{HCl}V_3]^2} \quad \text{A-2-2-8}$$

$$\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial V_2} = \frac{C_{HCl}^2V_3M_{CO_2} - C_{HCl}(m_{éch} - M_{CO_2}C_{HCl}V_3)}{[(m_{éch} - M_{CO_2}C_{HCl}V_3) - M_{CO_2}C_{HCl}V_2]^2} \quad \text{A-2-2-9}$$

$$\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial m_{éch}} = \frac{C_{HCl}(V_3 - V_2)}{[m_{éch} - M_{CO_2}C_{HCl}(V_3 - V_2)]^2} \quad \text{A-2-2-10}$$

Lorsque le système contient des sels, par exemple du chlorure de calcium  $CaCl_2$ , la détermination de la solubilité s'écrit :

$$m_{CO_2} = \frac{C_{HCl} \cdot (V_2 - V_1)}{2 m_{eau,éch}} = \frac{C_{HCl} \cdot (V_2 - V_1) \cdot (m_{eau,sol} + m_{CaCl_2,sol} \cdot \pi_{CaCl_2})}{2 m_{eau,sol} \cdot [m_{éch} - M_{CO_2} \cdot C_{HCl} \cdot (V_2 - V_1)]} \quad \text{A-2-2-11}$$

Avec  $m_{CO_2}$  la solubilité du  $CO_2$  en phase aqueuse,  $C_{HCl}$  la concentration d'acide chlorhydrique,  $V_2$  et  $V_1$  les volumes d'équivalence,  $m_{eau,éch}$  la masse d'eau contenue dans l'échantillon,  $m_{éch}$  la masse de l'échantillon,  $M_{CO_2}$  la masse molaire du dioxyde de carbone,  $m_{eau,sol}$  la masse d'eau pour la préparation de la saumure,  $m_{CaCl_2,sol}$  la masse de sel pour la saumure et  $\pi_{CaCl_2}$  la pureté du sel.

L'incertitude de type B correspondante pourra ainsi être calculée de la manière suivante :

$$u_B(m_{CO_2}) = \sqrt{\left(\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial C_{HCl}}\right)^2 u_B^2(C_{HCl}) + \left(\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial V_2}\right)^2 u_B^2(V_2) + \left(\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial V_1}\right)^2 u_B^2(V_1) + \left(\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial m_{éch}}\right)^2 u_B^2(m_{éch}) + \left(\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial m_{eau,sol}}\right)^2 u_B^2(m_{eau,sol}) + \left(\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial m_{CaCl_2,sol}}\right)^2 u_B^2(m_{CaCl_2,sol}) + \left(\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial \pi_{CaCl_2}}\right)^2 u_B^2(\pi_{CaCl_2})} \quad \text{A-2-2-12}$$

Les incertitudes de la masse d'eau pour la préparation de la saumure  $u_B(m_{eau,sol})$  et de la masse de sel pour la saumure  $u_B(m_{CaCl_2,sol})$  sont obtenue à partir de la précision de la balance utilisée soit 0,06g.

L'incertitude associée à la pureté des sels  $u_B(\pi_{CaCl_2})$  est considérée à 0,001.

Les dérivées partielles  $\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial C_{HCl}}$ ,  $\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial V_2}$ ,  $\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial V_1}$ ,  $\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial m_{éch}}$ ,  $\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial m_{eau,sol}}$ ,  $\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial m_{CaCl_2,sol}}$  et  $\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial \pi_{CaCl_2}}$  sont exprimées de la manière suivante :

$$\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial C_{HCl}} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot (m_{eau,sol} + m_{CaCl_2,sol} \cdot \pi_{CaCl_2}) \cdot m_{éch}}{2 \cdot m_{eau,sol} [m_{éch} - M_{CO_2} \cdot C_{HCl} \cdot (V_2 - V_1)]^2} \quad \text{A-2-2-13}$$

$$\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial V_2} = \frac{C_{HCl} \cdot (m_{eau,sol} + m_{CaCl_2,sol} \cdot \pi_{CaCl_2}) \cdot m_{éch}}{2 \cdot m_{eau,sol} [m_{éch} - M_{CO_2} \cdot C_{HCl} \cdot (V_2 - V_1)]^2} \quad \text{A-2-2-14}$$

$$\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial V_1} = -\frac{C_{HCl} \cdot (m_{eau,sol} + m_{CaCl_2,sol} \cdot \pi_{CaCl_2}) \cdot m_{éch}}{2 \cdot m_{eau,sol} [m_{éch} - M_{CO_2} \cdot C_{HCl} \cdot (V_2 - V_1)]^2} \quad \text{A-2-2-15}$$

$$\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial m_{éch}} = \frac{C_{HCl} \cdot (m_{eau,sol} + m_{CaCl_2,sol} \cdot \pi_{CaCl_2}) \cdot (V_2 - V_1)}{2 \cdot m_{eau,sol} [m_{éch} - M_{CO_2} \cdot C_{HCl} \cdot (V_2 - V_1)]} \quad \text{A-2-2-16}$$

$$\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial m_{eau,sol}} = \frac{C_{HCl} \cdot (V_2 - V_1) \cdot (m_{CaCl_2,sol} \cdot \pi_{CaCl_2})}{2 \cdot m_{eau,sol}^2 \cdot [m_{éch} - M_{CO_2} \cdot C_{HCl} \cdot (V_2 - V_1)]} \quad \text{A-2-2-17}$$

$$\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial m_{CaCl_2,sol}} = \frac{C_{HCl} \cdot (V_2 - V_1) \cdot \pi_{CaCl_2}}{2 \cdot m_{eau,sol} \cdot [m_{éch} - M_{CO_2} \cdot C_{HCl} \cdot (V_2 - V_1)]} \quad \text{A-2-2-18}$$

$$\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial \pi_{CaCl_2}} = \frac{C_{HCl} \cdot (V_2 - V_1) \cdot m_{CaCl_2,sol}}{2 \cdot m_{eau,sol} \cdot [m_{éch} - M_{CO_2} \cdot C_{HCl} \cdot (V_2 - V_1)]} \quad \text{A-2-2-19}$$

Puis l'incertitude élargie s'exprime de la manière suivante :

$$u(m_{CO_2}) = 2 \cdot \sqrt{u_A^2(m_{CO_2}) + u_B^2(m_{CO_2})} \quad \text{A-2-2-20}$$

Les résultats des calculs d'incertitude de solubilité du CO<sub>2</sub> pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O à 50°C et différentes pressions sont présentés dans le Tableau A.2.2-1.

**Tableau A.2.2-1.** Résultats des calculs d'incertitude de solubilité du CO<sub>2</sub> pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O à 50°C

	Pression (MPa)				
	1,09	3,15	5,1	10,1	15,1
$\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial C_{HCl}}$	0,002	0,005	0,008	0,012	0,013
$\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial V_3}$	0,039	0,092	0,126	0,145	0,116
$\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial V_2}$	-0,0039	-0,087	-0,116	-0,128	-0,102
$\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial m_{sol}}$	7,3.10 <sup>-5</sup>	4,1.10 <sup>-4</sup>	8,1.10 <sup>-4</sup>	0,001	0,001
$u_B(m_{CO_2})$	4,1.10 <sup>-7</sup>	2,3.10 <sup>-6</sup>	4,8.10 <sup>-6</sup>	8,3.10 <sup>-6</sup>	6,6.10 <sup>-6</sup>
$u_A(m_{CO_2})$	0,0027	0,0055	0,0045	0,0498	0,0107
$u(m_{CO_2})$	0,005	0,01	0,009	0,09	0,02

Les résultats des calculs d'incertitude de solubilité du CO<sub>2</sub> pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub> à 1 mol.kgw<sup>-1</sup> à 100°C et différentes pressions sont présentés dans le Tableau A.2.2-2.

**Tableau A.2.2-2.** Résultats des calculs d'incertitude de solubilité du CO<sub>2</sub> pour le système CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub> à 1 mol.kgw<sup>-1</sup> de CaCl<sub>2</sub> à 100°C

	Pression (MPa)				
	0,98	2,01	29,7	3,89	4,95
$\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial C_{HCl}}$	0,035	0,014	0,0089	0,0068	0,0053
$\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial V_2}$	8,6.10 <sup>-4</sup>	1,3.10 <sup>-4</sup>	1,3.10 <sup>-4</sup>	9,6.10 <sup>-5</sup>	1,9.10 <sup>-5</sup>
$\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial V_1}$	-8,6.10 <sup>-4</sup>	-1,3.10 <sup>-4</sup>	-1,3.10 <sup>-4</sup>	-9,6.10 <sup>-5</sup>	-1,9.10 <sup>-5</sup>
$\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial m_{sol}}$	-0,001	-3,3.10 <sup>-4</sup>	-4,7.10 <sup>-4</sup>	-4,5.10 <sup>-4</sup>	-4,6.10 <sup>-4</sup>
$\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial m_{eau,sol}}$	1,9.10 <sup>-6</sup>	1,7.10 <sup>-6</sup>	1,6.10 <sup>-6</sup>	1,6.10 <sup>-6</sup>	1,6.10 <sup>-6</sup>
$\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial m_{CaCl_2,sol}}$	-1,6.10 <sup>-5</sup>	-1,4.10 <sup>-5</sup>	-1,4.10 <sup>-5</sup>	-1,4.10 <sup>-5</sup>	-1,4.10 <sup>-5</sup>
$\frac{\partial m_{CO_2}}{\partial \pi_{CaCl_2}}$	-0,002	-0,001	-0,001	-0,001	-0,001
$u_B(m_{CO_2})$	6,9.10 <sup>-5</sup>	2,0.10 <sup>-5</sup>	2,9.10 <sup>-5</sup>	2,7.10 <sup>-5</sup>	2,8.10 <sup>-5</sup>
$u_A(m_{CO_2})$	0,0018	0,0019	0,0032	0,0041	0,0024
$u(m_{CO_2})$	0,0036	0,0038	0,0064	0,0082	0,0048

Les résultats présentés dans les tableaux A-2-2-1 et A-2-2-2 montrent tout d'abord que, quel que soit le système étudié, les incertitudes de type B ont un faible impact sur la barre d'erreur finale de la mesure de solubilité du dioxyde de carbone. Ainsi, on peut considérer que la source majeure d'incertitude expérimentale est issue de la répétabilité des mesures. Il est cependant nécessaire de prendre en compte un facteur d'élargissement (k=2) afin d'augmenter le niveau de confiance pour le calcul de l'incertitude élargie.

**Annexe 2-3.** Contraintes imposées aux composantes pour les éléments carbone, calcium, chlore, manganèse, azote, sodium, oxygène et silicium détectés par XPS lors de l'analyse des matériaux

Élément	Orbitale	Fonction représentative	Largeur à mi-hauteur (eV)	Contraintes supplémentaires
Carbone	C 1s	GL(30)	1,3-1,5	-
Calcium	Ca 2p	GL(30)	1,5-1,7	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Intervalle d'environ 3,5 eV entre les composantes 2p<sub>3/2</sub> et 2p<sub>1/2</sub></li> <li>• L'aire de la composante 2p<sub>1/2</sub> est la moitié de l'aire de la composante 2p<sub>3/2</sub></li> </ul>
Chlore	Cl 2p	GL(30)	1,4-1,6	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Intervalle d'environ 1,6 eV entre les composantes 2p<sub>3/2</sub> et 2p<sub>1/2</sub></li> <li>• L'aire de la composante 2p<sub>1/2</sub> est la moitié de l'aire de la composante 2p<sub>3/2</sub></li> </ul>
Manganèse	Mn 2p	GL(30)	3,2-3,4	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Intervalle d'environ 11,2 eV entre les composantes 2p<sub>3/2</sub> et 2p<sub>1/2</sub></li> <li>• L'aire de la composante 2p<sub>1/2</sub> est la moitié de l'aire de la composante 2p<sub>3/2</sub></li> <li>• Intervalle d'environ 5 eV entre le pic principal 3/2 et son satellite associé</li> </ul>
Azote	N 1s	GL(30)	1,9-2,1	-
Sodium	Na 1s	GL(30)	1,7-1,9	-
Oxygène	O 1s	GL(30)	1,6-1,8	-
Silicium	Si 2p	GL(30)	1,9-2,1	-

**Annexe 2-4.** Contraintes imposées aux composantes pour les éléments fer, chrome et nickel détectés par XPS lors de l'analyse des matériaux

Elément	Orbitale	Composante	Fonction représentative	Largeur à mi-hauteur (eV)	Contraintes supplémentaires
Fer	Fe 2p	Fe <sup>0</sup>	LA(1.2,4.8,3)	0,9-1,0	-
		Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>2+</sup> sat	A(0.15,0.65,0)GL(0)	1,8-2,0 / 3,0-3,2	• Intervalle d'environ 5,6 eV entre la composante principale et son satellite associé
		Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>3+</sup> sat	A(0.15,0.65,0)GL(0)	2,6-2,8 / 2,9-3,1	• Intervalle d'environ 8 eV entre la composante principale et son satellite associé
		FeCO <sub>3</sub> / FeCO <sub>3</sub> sat	A(0.15,0.65,0)GL(0)	2,8-3,0 / 2,9-3,1	• Intervalle d'environ 4,7 eV entre la composante principale et son satellite associé
Chrome	Cr 2p	Cr <sup>0</sup>	LA(1.3,4,5)	1,2-1,4	-
		Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	A(0.1,0.65,0)GL(0)	Pic 1   1,2 Pic 2   1,5 Pic 3   2,1	• Intervalle d'environ 1,6 eV entre le pic 1 de la composante Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et la composante Cr <sup>0</sup> • Intervalle d'environ 1,0 eV entre le pic 2 de la composante Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et le pic 1 de la composante Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> • Intervalle d'environ 2,8 eV entre le pic 3 de la composante Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> et le pic 1 de la composante Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
		Cr(OH) <sub>3</sub>	A(0.1,0.65,0)GL(0)	1,9-2,1	• Intervalle d'environ 3,1 eV entre la composante Cr(OH) <sub>3</sub> et la composante Cr <sup>0</sup>
Nickel	Ni 2p	Ni <sup>0</sup>	LA(1.1,2.2,10)	0,9	-

**Annexe 4-1.** Table des compositions déterminées par XPS des différentes préparations de l'acier DC01

Orbitale	Position (eV)	Concentration atomique (%at.)				Attribution
		Préparation 1	Préparation 2	Préparation 3	Préparation 4	
C 1s	282,9	-	-	1,57	2,03	Carbure
	285	36,71	33,42	23,65	23,71	C-C / C-H
	286,6	10,39	9,38	11,09	8,99	<u>C</u> -O
	288,5	5,06	5,03	5,01	4,37	O- <u>C</u> =O
Ca 2p	347,5	0,89	0,86	0,58	0,24	Calcium (2p3/2)
	351	0,45	0,43	0,26	0,12	Calcium (2p1/2)
Cl 2p	198,5	0,21	0,23	0,1	-	Chlore (2p3/2)
	200	0,11	0,12	0,05	-	Chlore (2p1/2)
Fe 2p 3/2	706,7	0,14	1,21	2,25	3,30	Fe <sup>0</sup>
	708,9	0,16	0,56	0,99	1,2	Fe <sup>2+</sup>
	710,8	3,62	4,34	5,27	6,47	Fe <sup>3+</sup>
	714,5	0,04	0,14	0,25	0,30	Fe <sup>2+</sup> sat
	718,8	0,11	0,12	0,16	0,19	Fe <sup>3+</sup> sat
Mn 2p	641,6	0,15	0,12	0,09	0,08	MnO (2p3/2)
	646,6	0,04	0,03	0,05	0,04	MnO (2p3/2) sat.
	652,8	0,08	0,06	0,04	0,04	MnO (2p1/2)
N 1s	400	0,50	0,47	0,61	0,72	Azote
Na 1s	1072	0,30	0,16	0,23	-	Sodium
O 1s	530	13,50	16,05	18,17	22,79	Oxydes
	531	5,29	5,17	4,64	5,14	Hydroxydes
	531,5	11,08	11,74	11,00	10,24	<u>O</u> -C= <u>O</u>
	533	9,23	8,64	10,81	6,68	C- <u>O</u>
Si 2p (3/2 et 1/2)	99,5	0,85	0,70	-	-	Si-Si
	100,5	-	-	2,10	2,25	<u>Si</u> -C
	102	1,09	1,03	1,03	1,10	<u>Si</u> -CO, <u>Si</u> O <sub>x</sub> ...

Annexe 4-2. Table des compositions déterminées par XPS de l'acier DC01 exposé à 50°C

Orbitale	Position (eV)	Concentration atomique (%at.)			Attribution
		t=1 heure	t=48 heures	t=500 heures	
C 1s	282,9	1,09	-	-	Carbure
	285	20,29	5,90	6,05	C-C / C-H
	286,5	4,05	2,58	1,12	<u>C</u> -O
	288,6	2,55	0,82	1,17	O- <u>C</u> =O
	289,7	-	2,88	15,37 (289,9 eV)	<u>CO</u> <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
Ca 2p	347,3	0,04 (347,5 eV)	1,69	1,44	CaCO <sub>3</sub> (2p3/2)
	350,8	0,02 (351 eV)	0,85	0,72	CaCO <sub>3</sub> (2p1/2)
	355,4	-	0,05	0,04	CaCO <sub>3</sub> (2p3/2) sat.
	359	-	0,05	0,03	CaCO <sub>3</sub> (2p1/2) sat.
Cl 2p	198,5	0,37	0,18	0,48	Chlore (2p3/2)
	200	0,18	0,09	0,24	Chlore (2p1/2)
Fe 2p 3/2	706,7	1,11	-	-	Fe <sup>0</sup>
	709	0,49	-	-	Fe <sup>2+</sup>
	710,3	-	-	7,52	FeCO <sub>3</sub>
	711,2	9,53	12,19	2,05	Fe <sup>3+</sup>
	714,5	0,12	-	-	Fe <sup>2+</sup> sat
	715	-	-	2,41	FeCO <sub>3</sub> sat.
	719,2	0,29	0,61	0,10	Fe <sup>3+</sup> sat
Mn 2p	641,6	0,3	0,11	-	MnO (2p3/2)
	646,6	0,26	0,09	-	MnO (2p3/2) sat.
	652,8	0,15	0,05	-	MnO (2p1/2)
N 1s	400	0,81	-	-	Azote
Na 1s	1071,9	-	0,68	0,63	NaCl
O 1s	530	25,82	27,43	5,21	Oxydes
	531	17,24	28,28	5,57	Hydroxydes
	531,5	9,49	1,51	2,13	<u>O</u> -C= <u>O</u>
	531,9	-	9,41	43,62	<u>CO</u> <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
	533	1,90	1,11	1,65	C- <u>O</u>
Si 2p (3/2 et 1/2)	99,5	0,23	1,97	1,66	Si-Si
	100,5	2,57	-	-	<u>Si</u> -C
	102	1,15	1,42	0,78	<u>Si</u> -CO, <u>Si</u> O <sub>x</sub> ...

**Annexe 4-3.** Table de composition déterminée par XPS de l'acier DC01 (zone en phase gazeuse) exposé à 50°C

Orbitale	Position (eV)	Concentration atomique (%at.)	Attribution
		t=500 heures	
<b>C 1s</b>	285	6,13	C-C / C-H
	286,5	1,36	<u>C</u> -O
	288,5	0,84	O- <u>C</u> =O
	289,7	7,01	<u>C</u> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
<b>Ca 2p</b>	347,3	2,71	CaCO <sub>3</sub> (2p3/2)
	350,8	1,35	CaCO <sub>3</sub> (2p1/2)
	355,4	0,09	CaCO <sub>3</sub> (2p3/2) sat.
	359	0,07	CaCO <sub>3</sub> (2p1/2) sat.
<b>Cl 2p</b>	198,5	0,84	Chlore (2p3/2)
	200	0,41	Chlore (2p1/2)
<b>Fe 2p 3/2</b>	710,3	0,73	FeCO <sub>3</sub>
	711,2	10,05	Fe <sup>3+</sup>
	715	0,23	FeCO <sub>3</sub> sat.
	719,2	0,50	Fe <sup>3+</sup> sat
<b>N 1s</b>	400	0,21	Azote
<b>O 1s</b>	530	26,36	Oxydes
	531	14,74	Hydroxydes
	531,5	1,14	<u>O</u> -C= <u>O</u>
	531,9	21,16	<u>C</u> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
	533	0,71	C- <u>O</u>
<b>Si 2p (3/2 et 1/2)</b>	99,5	1,79	Si-Si
	102	1,55	<u>Si</u> -CO, <u>Si</u> O <sub>x</sub> ...

Annexe 4-4. Table des compositions déterminées par XPS de l'acier DC01 exposé à 100°C

Orbitale	Position (eV)	Concentration atomique (%at.)			Attribution
		t=1 heure	t=48 heures	t=500 heures	
C 1s	285	7,32	9,61	11,68	C-C / C-H
	286,5	1,14	2,01	1,57	<u>C</u> -O
	288,6	0,70	0,94	1,30	O- <u>C</u> =O
	289,9	11,64	15,99	13,98	<u>C</u> CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
Ca 2p	347,3	5,63	2,04	2,05	CaCO <sub>3</sub> (2p3/2)
	350,8	2,81	1,02	1,02	CaCO <sub>3</sub> (2p1/2)
	355,4	0,20	0,07	0,05	CaCO <sub>3</sub> (2p3/2) sat.
	359	0,16	0,07	0,05	CaCO <sub>3</sub> (2p1/2) sat.
Cl 2p	198,5	0,17	0,08	0,08	Chlore (2p3/2)
	200	0,08	0,04	0,04	Chlore (2p1/2)
Fe 2p3/2	710,3	1,20	7,21	6,16	FeCO <sub>3</sub>
	711,2	6,39	1,61	1,60	Fe <sup>3+</sup>
	715	0,38	2,45	1,62	FeCO <sub>3</sub> sat.
	719,2	0,32	0,08	0,08	Fe <sup>3+</sup> sat
Mn 2p	641,6	0,06	-	-	MnO (2p3/2)
	646,6	0,06	-	-	MnO (2p3/2) sat.
	652,8	0,03	-	-	MnO (2p1/2)
Na 1s	1071,9	-	0,25	0,16	NaCl
O 1s	530	14,20	3,25	6,03	Oxydes
	531	6,34	2,12	6,15	Hydroxydes
	531,5	1,37	1,48	2,71	<u>O</u> -C= <u>O</u>
	531,9	36,62	44,34	38,24	<u>C</u> CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
	533	1,16	2,64	1,73	C- <u>O</u>
Si 2p (3/2 et 1/2)	99,5	1,18	2,02	1,28	Si-Si
	102	0,83	0,65	2,42	<u>Si</u> -CO, <u>Si</u> O <sub>x</sub> ...

**Annexe 4-5.** Table de composition déterminée par XPS de la préparation 4 de l'acier inoxydable 304L

Orbitale	Position (eV)	Concentration atomique (%at.)	Attribution
		Préparation 4	
<b>C 1s</b>	282,9	2,52	Si- <u>C</u>
	285	28,44	<u>C</u> -C / <u>C</u> -H
	286,5	6,21	<u>C</u> -O
	288,5	3,71	O- <u>C</u> =O
<b>Ca 2p</b>	347,5	0,06	Calcium (2p3/2)
	351	0,03	Calcium (2p1/2)
<b>Cl 2p</b>	198,7	0,22	Chlore (2p3/2)
	200,2	0,12	Chlore (2p1/2)
<b>Fe 2p3/2</b>	707	1,92	Fe <sup>0</sup>
	709	1,17	Fe <sup>2+</sup>
	710,8	4,48	Fe <sup>3+</sup>
	714,7	0,23	Fe <sup>2+</sup> sat.
	718,8	0,13	Fe <sup>3+</sup> sat
<b>Cr 2p3/2</b>	574,4	1,00	Cr <sup>0</sup>
	576	0,59	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	577	0,59	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	577,5	0,43	Cr(OH) <sub>3</sub>
	577,8	0,30	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Ni 2p3/2</b>	853	0,40	Ni <sup>0</sup>
	855,8	0,24	Ni <sup>0</sup>
<b>N 1s</b>	400	0,86	Azote
<b>O 1s</b>	530,1	20,20	Oxydes
	531,2	6,78	Hydroxydes
	531,7	9,13	<u>O</u> -C= <u>O</u>
	533	6,44	C- <u>O</u>
<b>Si 2p (3/2 et 1/2)</b>	99,5	2,64	Si-Si
	102	1,15	<u>Si</u> -CO, <u>Si</u> O <sub>x</sub> ...

Annexe 4-6. Table des compositions déterminées par XPS de l'acier inoxydable 304 L exposé à 50°C

Orbitale	Position (eV)	Concentration atomique (%at.)			Attribution
		t=1 heure	t=48 heures	t=500 heures	
C 1s	282,9	1,83	2,63	2,41	Si-C
	285	29,8	15,43	17,46	C-C / C-H
	286,5	5,98	4,53	4,61	C-O
	288,6	2,01	1,34	1,16	O-C=O
	289,9	2,01	3,19	3,05	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
Ca 2p	347,7	0,13	0,50	0,36	Calcium (2p3/2)
	351,2	0,06	0,25	0,18	Calcium (2p1/2)
Cl 2p	198,7	0,69	1,71	0,23	Chlore (2p3/2)
	200,2	0,34	0,85	0,11	Chlore (2p1/2)
Fe 2p3/2	707	1,01	1,43	0,98	Fe <sup>0</sup>
	710,3	1,0	1,03	0,66	FeCO <sub>3</sub>
	711,2	1,26	0,23	0,31	Fe <sup>3+</sup>
	15,0	0,07	0,10	0,07	FeCO <sub>3</sub> sat.
	719,2	0,09	0,07	0,09	Fe <sup>3+</sup> sat
Cr 2p3/2	574,4	0,86	1,35	1,21	Cr <sup>0</sup>
	576	0,76	0,66	0,71	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	577	0,76	0,66	0,71	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	577,5	2,49	6,47	6,79	Cr(OH) <sub>3</sub>
	577,8	0,38	0,33	0,36	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ni 2p3/2	853	0,45	0,59	0,46	Ni <sup>0</sup>
N 1s	400	1,01	0,63	0,68	Azote
Na 1s	1072	-	1,56	0,08	NaCl
O 1s	530,2	10,68	9,64	9,32	Oxydes
	531,2	9,26	18,79	24,01	Hydroxydes
	531,7	7,99	4,67	3,53	O-C=O
	532,1	7,91	10,42	10,02	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
	533,1	8,17	6,81	6,37	C-O
Si 2p (3/2 et 1/2)	99,5	1,78	2,82	2,66	Si-Si
	102	1,21	1,41	1,44	Si-CO, SiO <sub>x</sub> ...

**Annexe 4-7.** Table des compositions déterminées par XPS de l'acier inoxydable 304 L exposé à 100°C

Orbitale	Position (eV)	Concentration atomique (%at.)			Attribution
		t=1 heure	t=48 heures	t=500 heures	
<b>C 1s</b>	282,9	2,40	2,34	5,01	Si- <u>C</u>
	285	22,69	23,12	17,36	<u>C</u> -C / <u>C</u> -H
	286,5	4,96	5,20	3,53	<u>C</u> -O
	288,6	1,67	1,23	0,89	O- <u>C</u> =O
	289,9	2,13	2,00	1,21	<u>CO</u> <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
<b>Ca 2p</b>	347,7	0,40	0,47	0,27	Calcium (2p3/2)
	351,2	0,20	0,23	0,13	Calcium (2p1/2)
<b>Cl 2p</b>	198,7	0,36	0,47	0,27	Chlore (2p3/2)
	200,2	0,18	0,24	0,13	Chlore (2p1/2)
<b>Fe 2p3/2</b>	707	1,39	1,02	2,02	Fe <sup>0</sup>
	710,3	0,87	0,53	0,14	FeCO <sub>3</sub>
	711,2	0,34	0,25	0,37	Fe <sup>3+</sup>
	15,0	0,09	0,05	0,01	FeCO <sub>3</sub> sat.
	719,2	0,10	0,07	0,11	Fe <sup>3+</sup> sat
<b>Cr 2p3/2</b>	574,4	1,22	0,87	1,37	Cr <sup>0</sup>
	576	1,17	0,64	0,74	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	577	1,17	0,64	0,74	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	577,5	3,46	6,13	6,72	Cr(OH) <sub>3</sub>
	577,8	0,58	0,32	0,37	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Ni 2p3/2</b>	853	0,58	0,39	1,27	Ni <sup>0</sup>
<b>N 1s</b>	400	0,80	1,08	0,46	Azote
<b>Na 1s</b>	1072	0,09	0,23	-	NaCl
<b>O 1s</b>	530,2	7,24	4,99	7,52	Oxydes
	531,2	19,69	19,95	28,34	Hydroxydes
	531,7	4,64	6,27	2,04	<u>O</u> -C= <u>O</u>
	532,1	10,89	9,25	5,45	<u>CO</u> <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
	533,1	7,33	7,38	4,30	C- <u>O</u>
<b>Si 2p (3/2 et 1/2)</b>	99,5	2,34	2,77	5,87	Si-Si
	102	1,03	1,87	3,32	<u>Si</u> -CO, <u>Si</u> O <sub>x</sub> ...



## CONTACT

Université de Pau et des Pays de l'Adour  
Avenue de l'Université  
BP 576  
64012 Pau Cedex  
Tél : 05 59 40 70 00