

## **Chimie du système $\text{H}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}-\text{O}_2$**

---

# 1 Etude bibliographique

---

Les environnements de production du pétrole et du gaz sont généralement exempts d'oxygène et riche en gaz acides, notamment H<sub>2</sub>S et CO<sub>2</sub>. Des traces d'oxygène peuvent y être introduites en continu avec les fluides injectés lors des opérations de récupération assistée du pétrole (EOR) ; modifiant ainsi ces milieux généralement anoxiques, et les mécanismes de corrosion et de chargement en hydrogène des aciers en conséquence. L'objectif de ce chapitre est donc d'étudier l'impact des traces d'oxygène en solution faiblement acide contenant H<sub>2</sub>S, dans un contexte d'apport continu de ces deux gaz, en présence d'acier susceptible de se corroder. Le chapitre est abordé en premier par une étude bibliographique de la réaction H<sub>2</sub>S-O<sub>2</sub>, suivi des calculs thermodynamiques de cette réaction, pour identifier les chemins réactionnels et les produits de réaction les plus probables. Une sélection de méthodes d'analyse des espèces soufre-oxygène en solution a été faite, suivi d'une vérification expérimentale des produits formés. Les résultats de l'évolution temporelle des teneurs en certaines espèces soufre-oxygène, et du pH de la solution d'essai sur une durée de 3 à 4 semaines, ont été confrontés à des calculs de minimisation d'énergie libre de Gibbs

L'environnement type de nos essais est constitué d'une solution aqueuse saline, soumise à un bullage continu à pression atmosphérique de H<sub>2</sub>S à une pression partielle comprise entre 1 bar et 1 mbar, et d'oxygène à une pression partielle comprise entre zéro et quelques dizaines de mbar.

## 1.1 Chimie du système H<sub>2</sub>S-H<sub>2</sub>O, détermination du pH

Dans la présente partie nous nous bornons à décrire le cas simple d'une solution corrosive formée d'une eau pure désaérée soumise à un bullage de H<sub>2</sub>S. Lorsqu'une eau est soumise à un bullage de H<sub>2</sub>S, un état d'équilibre s'établit entre la phase gaz et la phase liquide, et le gaz se solubilise. La solubilité d'un gaz dans les conditions idéales (gaz parfait pour la phase vapeur, solution idéale pour la phase liquide) est proportionnelle à sa pression partielle, et l'équilibre est alors défini par la loi de Henry [4] :

$$C_i = K_{Hi} P_i \quad (1)$$

où C<sub>i</sub>, K<sub>Hi</sub> et P<sub>i</sub> sont respectivement la concentration de gaz i, sa constante de Henry dans le milieu et à la température considérés et sa pression partielle.

La constante de Henry dépend de la nature du gaz, de la température et de la composition du liquide. La valeur de la constante de Henry pour H<sub>2</sub>S à 25°C dans de l'eau pure est d'environ 0,1 mol/L/bar [5–7]. H<sub>2</sub>S peut ainsi se solubiliser suivant la réaction (2) :



avec :

$$K_{H_2S} = \frac{[H_2S_{(d)}]}{P_{H_2S}} \quad (3)$$

Les notations (g) et (d) sont utilisées pour désigner les espèces respectivement à l'état gazeux et dissous. Afin d'alléger les notations, ce type de formalisme ne sera pas utilisé pour les autres espèces mentionnées dans ce rapport de thèse.

Le sulfure d'hydrogène une fois solubilisé se comporte en milieu aqueux comme un diacide faible qui se dissocie partiellement suivant les réactions (4) et (5) :



Les concentrations entre espèces sont alors définies par les constantes d'équilibres  $K_{a1}$  et  $K_{a2}$ , qui répondent aux équations (6) et (7) :

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HS^-]}{[H_2S_{(d)}]} \quad (6)$$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][S^{2-}]}{[HS^-]} \quad (7)$$

Les valeurs de pKa ( $-\log(K_a)$ ) pour les couples  $H_2S/HS^-$  et  $HS^-/S^{2-}$  à température ambiante sont respectivement de 7 et comprise entre 12 et 19 pour la seconde acidité avec une grande variabilité selon les auteurs [6,8]. Ces constantes sont utiles pour le calcul de la concentration des espèces en solution. Pour un tel système contenant uniquement  $H_2S$  dissous, les espèces suivantes peuvent être prises en compte:  $H_2S$ ,  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $HS^-$ ,  $S^{2-}$ . En plus des équations d'équilibres de  $H_2S$ , l'équation d'autoprotolyse de l'eau est aussi prise en compte :



$$K_e = [OH^-][H^+] \quad (9)$$

La réalisation d'un état d'équilibre thermodynamique impose la réalisation des conditions (3), (6) (7) et (9). Il s'ajoute par ailleurs à ces conditions, le respect nécessaire de l'électro-neutralité, qui impose la condition suivante :

$$[H^+] = [OH^-] + [HS^-] + 2[S^{2-}] \quad (10)$$

Il est alors possible d'exprimer la concentration des différentes espèces dissoutes en fonction de la concentration en protons et de la pression partielle de H<sub>2</sub>S selon :

$$[HS^-] = \frac{K_{a1}[H_2S_{(d)}]}{[H^+]} = \frac{K_{a1}K_{H_2S}P_{H_2S}}{[H^+]} \quad (11)$$

$$[S^{2-}] = \frac{K_{a2}[HS^-]}{[H^+]} = \frac{K_{a2}K_{a1}K_{H_2S}P_{H_2S}}{[H^+]^2} = \frac{K}{[H^+]^2} \quad (12)$$

$$[OH^-] = \frac{K_e}{[H^+]} \quad (13)$$

où  $K = K_{a2}K_{a1}K_{H_2S}P_{H_2S}$

De l'équation d'électro neutralité (10), on obtient la relation suivante :

$$[H^+]^3 - [H^+] \left( \frac{K}{K_{a2}} + K_e \right) - 2K = 0 \quad (14)$$

Le pH ( $-\log[H^+]$ ) de la solution peut être ainsi obtenu en fonction de la pression partielle de H<sub>2</sub>S par résolution de l'équation (14). En supposant la concentration en ions S<sup>2-</sup> et OH<sup>-</sup> négligeable devant celles des ions HS<sup>-</sup> et de H<sub>2</sub>S dissous, dans une eau pure sous bullage de H<sub>2</sub>S, le pH de cette solution peut être obtenu avec une très bonne approximation. L'équation d'électro neutralité se simplifie alors sous la forme :

$$[H^+] = [HS^-] \quad (15)$$

L'équation (11) s'écrit alors :

$$[H^+]^2 = K_{a1}K_{H_2S}P_{H_2S} \quad (16)$$

L'expression du pH s'écrit donc :

$$pH = \frac{1}{2} (pK_{a1} - \log(K_{H_2S}P_{H_2S})) \quad (17)$$

Le pH et la concentration des différentes espèces considérées en solution aqueuse soumise à un bullage de H<sub>2</sub>S à 4 différentes pressions partielles en H<sub>2</sub>S sont présentés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : pH et composition d'une eau pure en équilibre avec une phase gaz contenant H<sub>2</sub>S.

pression partielle H <sub>2</sub> S (bar)	concentration H <sub>2</sub> S (mol/L)	concentration [HS <sup>-</sup> ] (mol/L)	concentration [H <sup>+</sup> ] (mol/L)	pH
1	0,1	0,0001	0,0001	4
0,1	0,01	3,16.10 <sup>-05</sup>	3,16.10 <sup>-05</sup>	4.5
0,01	0,001	0,00001	0,00001	5
0,001	0,0001	3,16.10 <sup>-06</sup>	3,16.10 <sup>-06</sup>	5.5

Ces quatre pressions partielles de H<sub>2</sub>S présentées dans le Tableau 2 représentent notre domaine d'étude pour la corrosion et le chargement en hydrogène, abordés respectivement aux chapitres 3 et 4 de cette thèse.

Dans un environnement contenant des ions fer (2), à l'exemple d'un environnement aqueux contenant un acier immergé qui se corrode ; c'est le cas de nos essais dans lesquels des coupons de fer pur immergés dans une solution saline contenant H<sub>2</sub>S, se corrode avec dissolution des ions fer (2), la relation d'électroneutralité s'en trouve modifiée. En effet, les ions Fe<sup>2+</sup> doivent être pris en compte dans le calcul des équilibres. Ainsi, l'électroneutralité se traduit par :

$$2[Fe^{2+}] + [H^+] = [OH^-] + [HS^-] + 2[S^{2-}] \quad (18)$$

Les ions fer présents en solution peuvent se combiner aux ions sulfures et induire la précipitation du sulfure de fer selon :



La solubilité du sulfure de fer s'exprime selon la relation :

$$K_S = [Fe^{2+}][S^{2-}] \quad (20)$$

La concentration en ions fer s'exprime selon la relation :

$$[Fe^{2+}] = \frac{K_S}{[S^{2-}]} = \frac{K_S[H^+]^2}{K} \quad (21)$$

De l'équation de l'électroneutralité (18), la relation suivante peut être obtenue :

$$2 \frac{K_S}{K} [H^+]^4 + [H^+]^3 - [H^+] \left( \frac{K}{K_{a2}} + K_e \right) - 2K = 0 \quad (22)$$

Le pH à la saturation en sulfure de fer est donc obtenu en résolvant l'équation (22). Ces valeurs de pH calculées pour les 4 teneurs en H<sub>2</sub>S testées dans ce travail sont présentées dans le Tableau 3.

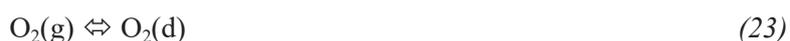
Tableau 3 : pH à saturation en sulfure de fer pour les 4 teneurs de H<sub>2</sub>S testées.

Pression H <sub>2</sub> S en bar	1	0.1	0.01	0.001
pH	4,29	4,94	5,59	6,26

Ces calculs sont effectués en utilisant les valeurs des constantes suivantes :  $K_e = 10^{-14}$ ,  $pK_{a1} = 7$ ,  $pK_{a2} = 14$ ,  $K_s = 2.83 \cdot 10^{-18}$  tirées de la littérature [6].

## 1.2 Chimie de la réaction H<sub>2</sub>S+O<sub>2</sub>

Tout comme au paragraphe précédent, dans une solution aqueuse en équilibre avec une phase gaz contenant de l'oxygène, ce dernier se solubilise suivant la loi de Henry selon la réaction :



La valeur de la constante de Henry pour O<sub>2</sub> couramment admises à température ambiante est de  $1,3 \cdot 10^{-3}$  mol/L/bar [5–7]. Le Tableau 4 illustre les concentrations en oxygène dissous pour quelques teneurs en O<sub>2</sub> dans la phase gaz.

Tableau 4 : Correspondance teneur en O<sub>2</sub> en phase gaz et concentration en O<sub>2</sub> dissous.

Teneur en O <sub>2</sub> de la phase gaz (%)	Pression partielle de O <sub>2</sub> (bar)	Concentration molaire O <sub>2</sub> dissous (mol/L)	Concentration pondérale O <sub>2</sub> dissous en (ppb) en masse
20 (air)	0,2	$2,6 \cdot 10^{-4}$	8320
10	0,1	$1,3 \cdot 10^{-4}$	4160
2	0,02	$2,6 \cdot 10^{-5}$	832
1.25	0,0125	$1,63 \cdot 10^{-5}$	520
1	0,01	$1,3 \cdot 10^{-5}$	416

Les normes NACE TM 0177-2016 préconisent un seuil maximum d'oxygène dissous pour la solution initiale avant saturation en H<sub>2</sub>S, de 10 à 50 ppb en masse selon les grades d'acier. Soit une pression partielle en oxygène dans la phase gaz de respectivement 0,25 et 1,25 mbar de O<sub>2</sub>. Ces valeurs pourront servir de référence pour les études expérimentales à venir. Dans le cadre de ce travail de

thèse la majeure partie des essais en présence de O<sub>2</sub>, sont effectués à une teneur en O<sub>2</sub> 10 fois supérieures à la limite de 50 ppb des normes NACE, afin d'accentuer les effets éventuels de O<sub>2</sub>.

Une solution aqueuse en équilibre avec une phase gaz contenant simultanément H<sub>2</sub>S et O<sub>2</sub>, solubilise donc ces derniers et il peut s'en suivre une réaction entre les deux gaz dissous. En effet, plusieurs études montrent que le sulfure d'hydrogène dans une eau contenant de l'oxygène pourrait s'oxyder par des chemins réactionnels plutôt complexes, et pas toujours bien compris, conduisant à divers produits.

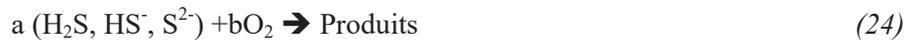
La présence simultanée de H<sub>2</sub>S et de O<sub>2</sub> dans la solution peut conduire à diverses réactions et produits de réactions [5–7,9]. Nombre d'auteurs s'accordent sur le fait que la réaction entre le sulfure d'hydrogène et l'oxygène en milieux aqueux est une réaction difficile à prédire [9–19]. Toutefois, les résultats sont contradictoires quant aux mécanismes de réaction, aux paramètres cinétiques (ordre et pseudo ordre de réactions, constantes de vitesse...), aux types de réactions (radicalaire, en chaîne), à la nature des réactions (chimiques, électrochimiques), aux intermédiaires et produits de réactions mis en jeu et à leurs durées de vie. Il en est de même de l'effet des conditions physiques (température, pH...), ainsi que de l'effet catalytique des ions métalliques présents dans le milieu et de l'effet des microorganismes [10,11,13–15,20,21]. Dans la littérature, un peu plus de 57 espèces soufrées identifiées sont susceptibles de se former dans un environnement contenant du sulfure d'hydrogène et de l'eau [14,22,23]. Ces espèces soufrées identifiées ont des degrés d'oxydation variant de –II à +VI. Un récapitulatif quelques espèces et de leurs degrés d'oxydation est présenté dans le tableau ci-dessous.

Tableau 5 : Composés soufrés identifiés et leurs degrés d'oxydation

Espèces soufrées	Degrés d'oxydation
HS <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> , SO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> , HS <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>-</sup>	VI
S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , HS <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>-</sup>	V
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub> , S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup> HS <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , S <sub>3</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	IV
HS <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	III
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , HS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup> , S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>3</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>5</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , HS <sub>3</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup> , S <sub>6</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	II
HS <sub>4</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup> , S <sub>4</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>5</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , HS <sub>5</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup> , HS <sub>6</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup> , HS <sub>7</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup> , S <sub>7</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>6</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	I
S <sub>8</sub> , S	0
HS <sub>5</sub> <sup>-</sup> , HS <sub>6</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> S, S <sub>2</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>5</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>6</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>7</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>8</sub> <sup>2-</sup> , S <sup>2-</sup> , HS <sup>-</sup> , HS <sub>2</sub> <sup>-</sup> , HS <sub>3</sub> <sup>-</sup> , HS <sub>4</sub> <sup>-</sup> , H <sub>2</sub> S <sub>9</sub> , HS <sub>9</sub> <sup>-</sup>	<0

L'identification de ces espèces est issue en majorité de plusieurs études faites dans des laboratoires de géologie (géo chimie des eaux), sur l'oxydation de l'H<sub>2</sub>S et les formes oxydées du soufre dans l'eau. Très peu d'études ont été menées sur ce sujet dans le domaine de la corrosion.

La réaction générale d'oxydation du sulfure d'hydrogène en milieu aqueux est de la forme :



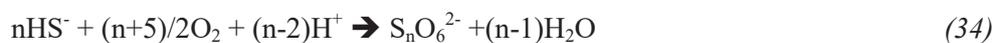
F.J. Millero *et al.* ont fait une étude sur l'oxydation de l'H<sub>2</sub>S dans l'eau de mer, dans une solution aqueuse de NaCl et dans de l'eau déminéralisée [11]. Ils montrent dans cette étude que l'oxydation du sulfure d'hydrogène en solution aqueuse est dépendante de la température, du pH et de la force ionique de l'eau. Il ressort aussi de cette étude que le taux d'oxydation du sulfure d'hydrogène augmente avec la température et le pH jusqu'à un pH de 8 ; au-dessus de cette valeur de pH, l'oxydation des sulfures est indépendante du pH. Les auteurs ne s'attardent par contre pas sur la détermination des produits de la réaction d'oxydation de H<sub>2</sub>S, qu'ils renvoient en perspective. Les valeurs de pH de nos solutions d'essais se trouvent en dessous de 8 (entre 3 et 6) donc dans une zone où toute variation de température pourrait entraîner une modification de la cinétique d'oxydation de H<sub>2</sub>S. Dans cette même étude, les auteurs affirment que la cinétique d'oxydation du sulfure d'hydrogène est plus rapide dans l'eau de mer que dans une eau déminéralisée, toutes deux saturées d'air, et ils montrent que l'oxydation du sulfure d'hydrogène suit une cinétique de pseudo premier ordre par rapport à H<sub>2</sub>S. Ces résultats sont en accord avec ceux de Almgren et Hagström, qui dans leurs études de la cinétique d'oxydation des sulfures dans l'eau de mer au moyen de mesures potentiométriques avec des électrodes à membrane Ag/Ag<sub>2</sub>S, notent une dépendance de la vitesse d'oxydation des sulfures au pH et à la température [16]. Ils observent que la vitesse d'oxydation des sulfures augmente d'un facteur d'environ 1,5 lorsque la température croît de 10°C, et trouvent aussi que la cinétique d'oxydation des sulfures dans l'eau de mer est de pseudo premier ordre. Ces études sont faites à des valeurs de pH proches de la neutralité, et donc éloignées des valeurs de pH qui nous intéressent plus particulièrement (entre 3 et 6). Elles peuvent néanmoins être un point de départ pour la compréhension des mécanismes d'oxydation des sulfures.

Les équations d'oxydation des sulfures dans de l'eau de mer généralement rencontrées dans la littérature sont les suivantes :



Almgren et Hagström admettent que le sulfite une fois formé par la réaction (25) se convertit rapidement en thiosulfate (26), qui par la suite, est converti plus lentement en sulfate (29). La réaction (25) est la réaction cinétiquement déterminante. Une autre réaction d'oxydation des sulfites est mentionnée (27), et elle est considérée comme assez rapide. Il est donc probable que les sulfites sont assez instables en solution. Par ailleurs, ces mêmes auteurs ont noté qu'occasionnellement la solution se trouble, ce qui indique la formation du soufre élémentaire. Ils estiment qu'il est probable que la décomposition spontanée du thiosulfate selon la réaction (28) en soit la principale origine. Cette réaction pourrait probablement être déclenchée par de petites impuretés ou des bactéries. Les bactéries peuvent participer à la réaction d'oxydation des sulfures, bien qu'aucune influence de leur part sur la vitesse de la réaction n'ait été trouvée jusqu'à présent [16]. Ce paramètre est souvent pris en compte dans la littérature géologique, mais n'est pas considéré dans le cadre de notre étude. En effet, notre système, à vocation « modèle », est considéré exempt de microorganismes.

Une étude plus récente de H. Kaasalainen et A. Stefansson sur la spéciation du soufre dans les eaux naturelles hydrothermales d'Islande, affirme que les sulfures et le sulfate sont les états d'oxydation dominant du soufre présent en solution [21]. Mais toutefois, d'autres espèces soufrées et /ou intermédiaires d'états d'oxydation peuvent être présents en solution : il s'agit entre autres des sulfites, des thiosulfates, des polythionates, des polysulfures, et du soufre élémentaire dissous. En fonction donc de la température et du pH, on peut rencontrer en milieu aqueux plusieurs autres chemins réactionnels pour l'oxydation des sulfures, et qui dans certains cas et sous certaines conditions pourraient aboutir à la formation des polysulfures. Certains de ces chemins de réaction sont explicités par les bilans de réactions suivantes :



Un mécanisme radicalaire a été évoqué pour expliquer l'oxydation des sulfures en solution [10,12]. Ce mécanisme reste toutefois très spéculatif puisque les auteurs n'ont montré aucune preuve expérimentale pour soutenir leurs affirmations.

Il semble donc clair que les réactions entre les espèces soufre-oxygènes en solution sont très complexes ; ainsi, l'on peut observer en solution, l'oxydation et la réduction de ces espèces, la formation et l'hydrolyse du dioxyde de soufre, les réactions de substitution nucléophiles et diverses réactions de dismutations. Cependant, les principales réactions des espèces soufre-oxygène en solution

sont les réactions d'oxydation des sulfures en occurrence le sulfure d'hydrogène et ses dérivés, l'hydrolyse du soufre, et la réduction du sulfate. Les produits obtenus sont fonction de la température, du pH, de la teneur du précurseur de soufre et de l'agent oxydant (entre autre le ratio oxygène/H<sub>2</sub>S) [16,21]. La présence de certains métaux dissous et des sulfures métalliques peut modifier ou catalyser les étapes de réactions ; ainsi, l'on montre que l'effet catalytique suit la séquence suivante Ni<sup>2+</sup> > Co<sup>2+</sup> > Mn<sup>2+</sup> > Cu<sup>2+</sup> > Fe<sup>2+</sup> > Ca<sup>2+</sup> = Mg<sup>2+</sup> [10,18,19,21,23]. Deux mécanismes ont été proposés par Morris et Chen pour l'oxydation des sulfures en milieux aqueux en présence de cations métalliques [10,18,19,21]. Ces deux mécanismes impliquent la formation de radicaux libres, lesquels activent l'auto-oxydation :



ou bien :



Au début des années 90 est paru un article de J.L Crolet *et al.*, l'un des seuls étudiant les réactions H<sub>2</sub>S-O<sub>2</sub> dans un contexte de corrosion et avec un milieu assez proche de celui qui nous intéresse (solution aqueuse de NaCl + H<sub>2</sub>S + O<sub>2</sub>) [7]. Dans cet article les auteurs étudient les espèces soufrées susceptibles de se former dans pareil milieu et le comportement des dites espèces vis-à-vis de la corrosion. Ils proposent les chemins réactionnels suivants :



Les données expérimentales de la cinétique de ces équilibres n'étant pas disponibles, ils considèrent que les trois réactions s'effectuent simultanément. Les auteurs font un travail expérimental suivi de calculs thermodynamiques au moyen de diagramme potentiel-pH ou diagramme de Pourbaix qui est un outil jugé intéressant pour étudier la stabilité des espèces dans un environnement donné. Egalement dans un contexte de corrosion, Song *et al.*, dans une étude plutôt récente montrent que le pH d'une solution dans laquelle a été réalisé un bullage par un mélange de gaz (H<sub>2</sub>S + O<sub>2</sub>) ne remonte pas vers la neutralité lorsque celle-ci est soumise à un bullage à l'argon ou au diazote, contrairement à une solution préalablement saturée uniquement par H<sub>2</sub>S [9]. Cette étude montre bien que des éléments acides se sont formés dans la première solution. Nous estimons que cette approche originale d'utilisation du diagramme de Pourbaix pourrait être utilisée utilement pour la prédiction des espèces

susceptibles de se former en milieux aqueux en présence de  $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{O}_2$ . Toutefois, face au grand nombre d'espèces à prendre en compte, les calculs thermodynamiques ne sont pas faciles. Des études de spéciation des espèces soufrées en solution montrent des écarts sensibles entre mesures et calculs, dans une plage de concentration allant de 0.5 à 10 fois la valeurs à l'équilibre [21], indiquant ainsi les difficultés d'accorder les résultats expérimentaux aux calculs théoriques si de bonnes hypothèses ne sont pas prises en compte.

Il ressort de cette analyse de la littérature sur les réactions chimiques entre  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{S}$  que les espèces susceptibles de se former sont nombreuses et peuvent dépendre de nombreux paramètres (température, pH, force ionique, présence de cations métalliques, ratio  $\text{H}_2\text{S}/\text{O}_2\dots$ ). Elles nécessitent donc un effort analytique important pour les vérifications expérimentales. Par ailleurs, il est remarqué que peu d'études sont faites dans un contexte de corrosion. Quelques produits de réactions semblent revenir le plus souvent pour les milieux aqueux acides. Il s'agit du thiosulfate, du sulfate, du sulfite, du soufre élémentaire et quelquefois des polysulfures. Les réactions envisageables de formation de ces espèces font intervenir en majorité des protons et des couples redox. Ainsi, les notions de potentiel d'oxydoréduction et de pH sont importantes pour décrire les états d'équilibres. Ce constat a poussé certains auteurs à utiliser des diagrammes potentiel-pH ou diagramme de Pourbaix pour l'étude du système S-O. Cette démarche nous semble intéressante pour notre étude : elle permet en effet d'identifier les domaines de stabilité des espèces, et peut donc servir de guide pour l'indentification des produits susceptibles d'être présents dans notre système. Par conséquent, nous abordons dans le paragraphe qui suit une étude des équilibres thermodynamiques pour les différentes espèces soufrées en solution identifiées, par le biais des diagrammes potentiels pH introduits par Pourbaix [24].

### **1.3 Approche thermodynamique : utilisation des diagrammes E-pH du système soufre-oxygène en solution aqueuse.**

L'approche proposée par M. Pourbaix présente l'avantage de combiner la thermodynamique chimique et la thermodynamique électrochimique, qui sont deux composantes indissociables des réactions de corrosion en milieu aqueux. Elle vise à identifier, pour une espèce donnée, les différentes formes que peut prendre un composé dans l'eau, en fonction du pH de la solution et du potentiel [25–29]. Cette représentation permet de mettre en évidence les domaines de stabilité des différents composés considérés. Elle est basée sur des calculs d'équilibres des réactions chimiques et électrochimiques qui peuvent être rencontrées. Trois types d'équilibres sont pris en comptes dans le tracé de ces diagrammes [24,30] :

- les équilibres des réactions chimiques ;
- les équilibres de réactions électrochimiques de transfert pur d'électron ;

- et les équilibres de réactions électrochimiques impliquant à la fois le transfert d'électrons et de protons.

Les calculs d'équilibre considérés sont tous basés sur la détermination du minimum d'enthalpie libre du système. Pour des réactions électrochimiques, cet équilibre peut avantageusement être étudié à l'aide de la loi de Nernst, qui permet d'exprimer le potentiel  $E_{eq}$  du couple oxydant – réducteur impliqué dans une réaction en fonction des activités chimiques (qui peuvent souvent être assimilées à leurs concentrations) de chacun des composés :



$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{Ox}^{\nu_2}}{\prod a_{Red}^{\nu_1}} \quad (43)$$

Dans cette équation, R est constante des gaz parfait en J/K.mol, T la température en °K, n le nombre d'électrons échangés,  $a_i$  l'activité de l'espèce i et F la constante de Faraday en C/mol.

Il est alors possible de représenter, dans un diagramme E-pH, les domaines de stabilité thermodynamique d'un élément chimique et de ses différentes formes ioniques ou complexées. Pour une réaction électrochimique impliquant uniquement un transfert d'électrons, l'équilibre correspond alors à une droite horizontale dans le plan E – pH. Lorsqu'en plus, cette réaction électrochimique fait intervenir des protons, la courbe décrivant l'équilibre dépend alors également du pH. De même, une réaction chimique (ne faisant donc pas intervenir d'électrons) faisant intervenir des protons est décrite par une courbe d'équilibre dépendant uniquement du pH, mais pas du potentiel : elle se traduit par une droite verticale dans le plan E – pH.

Le tracé des diagrammes de Pourbaix dépend naturellement de la température et de la pression et du système étudié, mais surtout des espèces prises en compte [24,31,32]. Ce dernier point est fondamental. En effet, cette démarche ne tient pas compte des cinétiques réactionnelles, et conduit nécessairement à mettre en évidence les espèces les plus stables à un temps infini. L'application stricte des calculs de Pourbaix ne permet alors pas de mettre en évidence les espèces effectivement rencontrées pour les systèmes présentant des réactions de cinétiques très lentes, ou présentant la formation d'espèces métastables. Afin de contourner ce défaut, il est alors nécessaire de sélectionner de manière éclairée les espèces à prendre en compte pour l'établissement du diagramme de stabilité, en éliminant les espèces issues de réactions trop lentes. Cette démarche est particulièrement importante pour les systèmes présentant un grand nombre de composés possibles. Un exemple classique est le système soufre–eau, où les formes oxydées du soufre qu'on observe généralement en solution ne sont pas nécessairement les plus stables thermodynamiquement [33].

Crolet *et al.*, dans leurs études sur le rôle de l'oxygène sur la corrosion en milieu H<sub>2</sub>S, illustrent bien l'importance du choix des espèces de départ sur l'allure du diagramme de Pourbaix obtenu [7]. La

Figure 1 présente le diagramme de Pourbaix du système S-H<sub>2</sub>O à T= 25°C pour une concentration de soufre total de 1 g/L, tenant compte des hydrosulfites, sulfites, et dithionates. Les mêmes auteurs, ont ensuite proposé un autre diagramme en considérant le soufre, les sulfures, les sulfites, les thiosulfates, et les tetrathionates (Figure 2).

On constate évidemment que ces deux diagrammes sont très différents l'un de l'autre. La représentation des domaines de stabilité pour un système donné nécessite une bonne connaissance des espèces effectivement présentes, en éliminant les composés formés aux temps les plus longs, s'ils ne sont pas représentatifs de l'application visée.

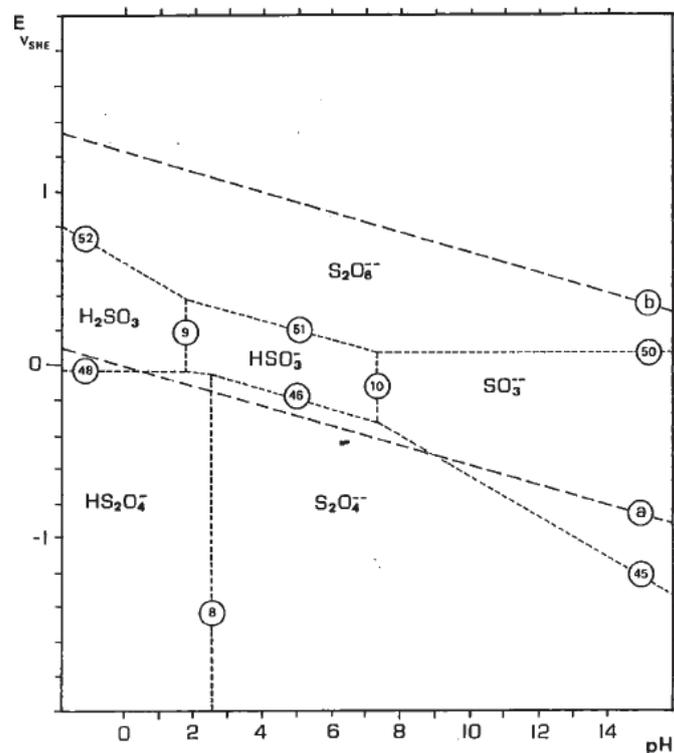


Figure 1 : Diagramme de Pourbaix pour le système S-H<sub>2</sub>O à 25°C pour une concentration en soufre total de 1 g/L. Espèces considérées : hydrosulfites, sulfites, et dithionates [7].

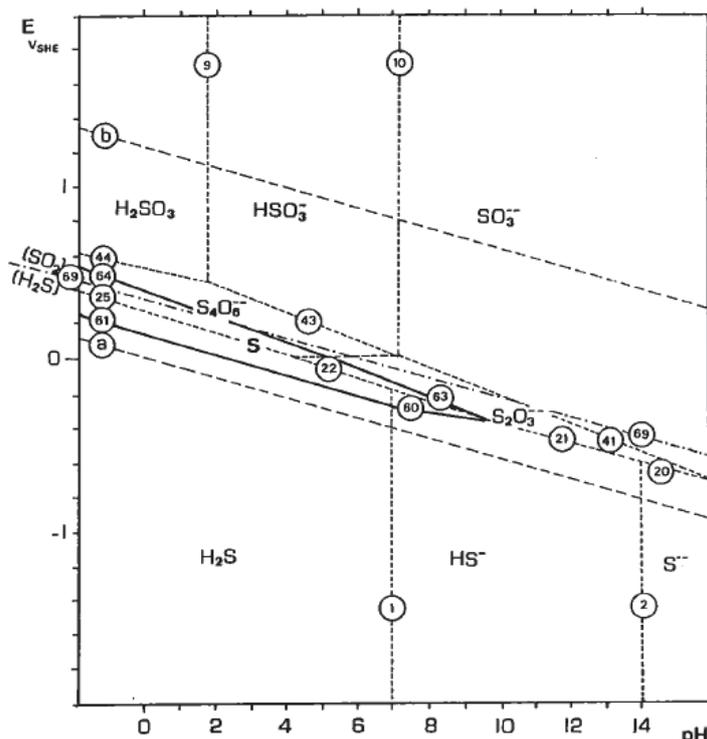
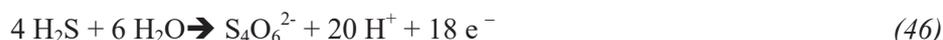
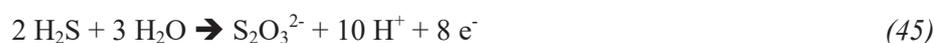


Figure 2 : Diagramme de Pourbaix pour le système S-H<sub>2</sub>O à 25°C pour une concentration en soufre total de 1 g/L. Espèces considérées : soufre, sulfite, sulfures, thiosulfates, tetrathionates [7].

Dans un système contenant de l'eau acidifiée par un bullage continu de H<sub>2</sub>S et éventuellement de O<sub>2</sub>, Crolet *et al.* se sont appuyés sur le diagramme de la Figure 2 pour proposer trois chemins réactionnels d'oxydation de l'H<sub>2</sub>S en soufre élémentaire (réaction (39)), en thiosulfate (réaction(40)), ou en tetrathionate (réaction (41)). Ces réactions sont obtenues en combinant les demi-équations électroniques suivantes visibles sur la Figure 2 :

- oxydations de l'H<sub>2</sub>S en soufre (droite 61 sur la Figure 2), en thiosulfate (droite 60) ou en tetrathionate (droite 25) :



- réduction de l'oxygène (droite b) :



Il apparaît clairement que l'utilisation de diagrammes de Pourbaix constitue un outil très intéressant pour la détermination des composés présents dans un système réactionnel donné. Elle permet en effet

d'identifier les espèces susceptibles de se former, en tenant compte aussi bien des réactions chimiques que des réactions électrochimiques. Ce travail nécessite toutefois une bonne connaissance a priori des réactions susceptibles de se produire, afin d'effectuer un choix éclairé des espèces à conserver pour les calculs. C'est une démarche qui est très souvent nécessaire dès que les systèmes sont un peu complexes et mettent en jeu un grand nombre de composés comme c'est le cas pour la réaction  $H_2S + O_2$  en milieu aqueux. Une analyse préliminaire des solutions d'essais peut être d'une aide indéniable pour le choix des espèces à considérer lors des calculs théoriques. Les méthodes les plus adaptées à l'analyse en solution du soufre et de ses différentes formes oxydées sont traitées dans le paragraphe suivant.

#### **1.4 Détection des sulfures et de leurs produits d'oxydation en solution aqueuse.**

La sélection de méthodes analytiques adaptées, dédiées à l'identification des espèces soufrées en solution semble être un point majeur pour la compréhension des mécanismes et chemins de réactions de l'oxydation des sulfures en milieux aqueux saturés ou non en oxygène. Bien évidemment, ces méthodes devraient permettre de suivre en temps réel l'évolution du milieu réactionnel (formations et disparitions d'espèces, évolution des concentrations...) et ainsi permettre d'établir les responsabilités des différents produits d'oxydation du soufre ( $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,...) vis-à-vis de la corrosion et de la fragilisation par l'hydrogène des aciers en milieu  $H_2S$ .

L'analyse qualitative et surtout quantitative des solutions contenant un mélange de produits de la réaction  $H_2S + O_2$  est très complexe comme on peut le constater dans les articles traitant de la spéciation du soufre [15,34]. Les difficultés majeures résident premièrement dans la cinétique rapide d'oxydation de certains oxydes de sulfures et polysulfures, qui posent des difficultés pour la manipulation et le stockage des échantillons à analyser. Outre ce problème du stockage, se pose d'abord le problème d'échantillonnage, qui doit se faire sans modifier les équilibres de composition entre espèces présentes. Enfin, il est nécessaire de trouver une ou plusieurs méthodes d'analyses qui soient suffisamment fiables et sensibles, et qui n'apportent pas non plus de modification d'équilibres entre espèces lors du processus d'analyse proprement dit.

##### 1.4.1 Méthodes d'analyses des solutions sulfurées

Compte tenu des difficultés ci-dessus mentionnées il est évident que trouver une méthode d'analyse qui puisse à la fois satisfaire les critères de fiabilité, sensibilité, reproductibilité, facilité de mise en œuvre et surtout qui puisse s'affranchir du problème lié au stockage des échantillons, n'est pas un exercice simple. Il existe dans la littérature un grand nombre de méthodes utilisées pour l'analyse de différents composés soufre et/ou soufre-oxygène parmi lesquelles : les méthodes colorimétriques, les méthodes spectrophotométriques, les méthodes électrochimiques, et les méthodes

chromatographiques. Certains travaux utilisent également des méthodes couplées. Nous allons passer en revue les techniques qui nous semblent les plus intéressantes dans les paragraphes suivants.

a) Les méthodes de titrage en solution (titrimétrie)

Il existe plusieurs méthodes de titrage, dont au moins une pour la majorité des composés soufrés [15,35]. Plusieurs études sur la spéciation du soufre en solution aqueuse ont utilisé pareilles méthodes mais elles sont très consommatrices en temps et généralement appliquées pour la détermination d'une seule espèce ionique à la fois. L'une des plus connues est le dosage des sulfures, du dioxyde de soufre et du thiosulfate par l'iode. L. Szekeres dans une revue sur la chimie analytique des composés présente diverses autres méthodes de titrimétrie pour l'analyse des composés soufrés en solution aqueuse à l'instar de la méthode Wollak [35]. Cette méthode permet de déterminer les sulfures, le sulfite, et le thiosulfate en présence d'autres espèces soufrées ; mais cette méthode n'est pas très précise.

b) Les méthodes spectrophotométriques

Toutes ces méthodes sont basées sur l'interaction entre les espèces présentes en solution et un rayonnement électromagnétique.

- Spectrométrie UV-visible

La spectrométrie UV-Visible a déjà été utilisée pour l'analyse des composés soufrés en solution [15,35,36]. Elle consiste généralement à transformer l'espèce dont on veut mesurer la concentration en un dérivé coloré, puis évaluer sa concentration par photométrie suivant la loi de Beer-Lambert. Le cas du sulfure d'hydrogène peut être pris en exemple ; ce dernier est converti en bleu de méthylène par réaction avec le chlorure ferrique et l'oxalate de N,N-diméthyle-p-phénylènediamine, avant la mesure photométrique. De la même manière, le dosage des sulfates peut être réalisé après précipitation par le chlorure de baryum et détermination du degré de turbidité de la solution. Plusieurs autres espèces soufre-oxygène peuvent également être analysées par spectrométrie UV-visible à l'instar des sulfites. La détermination des espèces soufre-oxygène par spectrométrie UV-visible est possible jusqu'à une limite de détection de  $10^{-6}$  M. Cette méthode a l'avantage d'être une méthode de paillasse rapide et peu chère. Il existe des kits de réactifs commerciaux pour certaines espèces soufrées, et de plus nous disposons d'un spectrophotomètre UV-visible à l'IFPEN. Cette méthode sera donc utilisée dans notre étude. Toutefois, cette technique présente les mêmes inconvénients que la précédente, en particulier la restriction à l'analyse d'une seule espèce à la fois. Par ailleurs, l'analyse d'une espèce donnée par spectrométrie UV-visible est sujette aux interférences d'autres espèces présentes : c'est notamment le cas des sulfures qui- interfèrent lors du dosage des sulfites. Cette limite est un inconvénient majeur de l'utilisation de cette méthode pour l'analyse de solutions complexes [15,37].

- Spectrométrie IR, FTIR/ATR et Raman

Les espèces soufre-oxygène montrent une bande d'élongation très intense observée dans la région de l'IR, entre 750 et 1350  $\text{cm}^{-1}$ . Toutefois, avec l'IR conventionnel, il n'est pas simple d'effectuer une analyse quantitative au moyen de ces bandes en milieu aqueux, car l'eau présente une absorption intense dans cette région du spectre [15,38]. La spectrométrie IR à transformée de Fourier et à réflectance totale atténuée (FT-IR /ATR) permet de s'affranchir de cette limitation, et a été utilisée avec succès pour des analyses d'eaux contenant différents anions soufre-oxygène dans une gamme de concentration comprise entre  $5.10^{-4}$  M et 0,32 M [38]. En FT-IR/ATR la source de radiations interagit avec l'échantillon à l'interface échantillon - cristal résultant ainsi en une très petite longueur de trajet, conduisant à de meilleures efficacités et reproductibilités. Elle peut donc fournir des résultats analytiques précis pour des mélanges complexes d'anions soufre-oxygène dans les solutions de concentrations variables. Toutefois, cette méthode nécessite une déconvolution complexe des pics et la réalisation de spectres de référence multiples.

La spectrométrie Raman, elle aussi est utilisée pour la détermination des espèces soufre-oxygène mais elle est plus sensible aux vibrations impliquées dans les interactions soufre-soufre [38–40].

Un avantage de ces techniques est qu'elles peuvent être utilisées pour déterminer simultanément un très grand nombre d'espèces soufre- oxygène en solution. Elles présentent aussi le grand avantage de se prêter à une analyse in-situ, sans prélèvement de solution ni transformation des espèces à analyser en produits dérivés (donc peu d'interférences, et possibilité de détecter certains intermédiaires de réaction). Elles ont toutefois l'inconvénient d'avoir une limite de détection médiocre. Le Raman a une limite de détection compris entre 0,0008 M et 0,03M et la FT-IR/ATR a une limite de détection de l'ordre de  $10^{-4}$  M (plus élevée que la limite de détection de la plupart d'autres techniques expérimentales) [15,39,40].

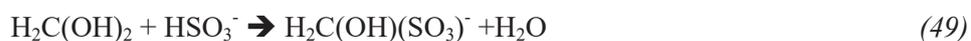
c) Les méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques d'analyses telles que la polarographie et la voltammétrie peuvent être utilisées pour déterminer en un seul balayage deux ou trois espèces soufre et/ou soufre-oxygène. Il faut ainsi nécessairement plusieurs analyses pour faire une spéciation détaillée du soufre en solution. Ces méthodes permettent d'atteindre des limites de détection de l'ordre de  $10^{-8}$  M. Le souci majeur concernant ces méthodes pour l'analyse des espèces soufres et/ou soufre-oxygène est principalement l'utilisation de l'électrode à goutte tombante de mercure, dont l'utilisation pose de nombreux problèmes de sécurité dans les laboratoires [41,42].

d) Les méthodes chromatographiques

Les méthodes chromatographiques sont connues pour leurs robustesses et leurs possibilités de détecter plusieurs espèces en une seule analyse [15,43]. Ainsi certaines espèces soufre et/ou soufre-oxygène peuvent être analysées par chromatographie en phase gazeuse (pour les espèces en phase gazeuse

telles que SO<sub>2</sub>), mais surtout en chromatographie ionique pour les espèces ioniques en solution. La chromatographie d'échange ionique permet de détecter en une seule analyse plus d'ions soufre et/ou soufre-oxygène que toutes autres méthodes analytiques existantes, avec une sensibilité intéressante, de l'ordre de 10<sup>-7</sup> à 10<sup>-5</sup> M [15]. Par ailleurs, la chromatographie ionique offre une bonne séparation pour les polythionates qui de par leurs propriétés sont difficiles à séparer dans un mélange [11]. C'est une méthode très prometteuse pour l'analyse des espèces soufre et/ou soufre-oxygène. La chromatographie d'échange d'anion est très utilisée pour la détermination qualitative et quantitative des anions soufre-oxygène en solution aqueuse. Avec cette dernière, il est possible de détecter plusieurs familles de composées soufre-oxygène, en jouant sur la nature de la colonne chromatographique, le solvant d'élution, la préparation de l'échantillon, et le type de détecteur utilisé ; une très bonne revue de O'Reilly et *al.*, sur l'analyse des espèces soufre-oxygène illustre bien ce propos [15]. De nouvelles technologies plutôt innovantes de DIONEX Corporation permettent d'affiner les résultats de détection d'anions soufre-oxygène par chromatographie ionique, en utilisant une étape de prétraitement des échantillons avec cartouche d'argent ce qui permet d'éliminer les polysulfures [44]. Les difficultés de stabilisation des espèces en solution entre le moment de prélèvement et la réalisation de l'analyse sont évoqués dans la littérature et en général, ce problème est corrigé par utilisation de formaldéhyde [15,36]. En effet le formaldéhyde prévient l'oxydation des sulfites en les transformant en hydroxyméthanesulfonate suivant les réactions :



L'hydroxyméthanesulfonate formée se dissocie en milieu basique ce qui a priori rend cette approche non effective pour les échantillons basiques; mais au moins elle permet d'éviter l'oxydation des sulfites dans les échantillons acides jusqu'à l'injection du solvant d'élution qui est le plus souvent basique (cas de nos échantillons).

La chromatographie ionique semble donc être une piste très intéressante à explorer dans cette étude. Les méthodes chromatographiques comme toutes les autres méthodes d'analyse d'espèces soufre et/ou soufre-oxygène citées présentent des limites dont les principales sont liées à la nécessité de manipuler des échantillons pour les introduire dans l'analyseur, après les avoir dilués dans une solution « matrice » le plus souvent basique ; et ces opérations peuvent conduire à déplacer les équilibres entre espèces présentes dans l'échantillon [15,35,45].

#### e) Autres méthodes d'analyses

D'autres techniques sont utilisées pour l'analyse du soufre soit élémentaire, soit sous l'une de ses formes ioniques et/ou oxydées. Bien que ces techniques ne soient pas autant répandues que celles

citées dans les paragraphes précédents, elles méritent toutefois que l'on leur prête plus d'attention. Il s'agit de l'ICPES (inductively coupled plasma emission spectroscopy), la NAA (neutron activation analysis), la spectrométrie d'absorption atomique, l'XRF (X-ray fluorescence), le PIXE (proton induced X-ray emission), la FIA (flow injection analysis), la potentiométrie sélective d'ions et la spectrométrie de fluorescence X. Ces techniques sont généralement utilisées pour valider l'une des techniques préalablement citées car elles permettent en général de déterminer quantitativement le soufre total et par conséquent de vérifier le bilan soufre.

Quant à l'électrophorèse capillaire c'est une technique plutôt très prometteuse, qui tout comme la chromatographie ionique, permet de détecter plusieurs espèces soufre et/ou soufre-oxygène en une seule analyse et dont la sensibilité est assez proche de celle de la chromatographie ionique. Elle offre également la possibilité de faire une analyse *in situ* [15]. Ceci peut justifier l'intérêt des chercheurs ces dernières années de se tourner vers ces méthodes pour les études de spéciation du soufre dans les eaux naturelles ou les solutions susceptibles de contenir simultanément de l'oxygène et des sulfures d'origines variées.

#### 1.4.2 Conclusions intermédiaires sur les méthodes analytiques

La chimie des espèces soufrées en milieu aqueux est très complexe, ce qui nécessite un grand effort analytique pour la détection des espèces formées en solution. Plusieurs méthodes analytiques existent avec chacune des avantages et des inconvénients. Le couplage de techniques est indéniablement nécessaire pour le système qui nous intéresse.

En tenant compte de l'analyse bibliographique et également de la facilité d'accès, notre choix initial s'est porté sur cinq techniques principales : La chromatographie ionique et l'ATR/FTIR semblent être les candidats de choix pour l'analyse de nos solutions compte tenu de la bonne limite de détection de la chromatographie ionique et de la possibilité de faire des analyses *in situ* avec l'ATR/FTIR. L'ICPES sera aussi utilisée comme méthode complémentaire pour la détermination du soufre totale et la spectroscopie UV-visible comme méthode exploratoire de paillasse. Par ailleurs, bien que la limite de détection semble inappropriée pour nos besoins, l'analyse par spectroscopie Raman est également retenue : elle présente en effet l'intérêt de pouvoir être utilisée *in situ*, sans prélèvement de solution.

Une évaluation des performances de ces différentes méthodes est présentée dans la partie expérimentale de ce rapport.

## 2 Etude expérimentale

### 2.1 Etablissement des diagrammes de Pourbaix du système S-H<sub>2</sub>O

L'étude bibliographique a montré l'intérêt des diagrammes de Pourbaix pour l'identification des espèces susceptibles de se former au cours de la réaction  $\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2$ . En première approche, il est possible d'établir le diagramme de stabilité du système S – H<sub>2</sub>O en considérant la totalité des composés identifiés dans l'étude bibliographique (Tableau 5). Le très grand nombre de réactions possibles entre ces composés rend néanmoins très délicate toute construction analytique du diagramme. Nous avons donc sélectionné un logiciel commercial permettant de tracer de tels diagrammes à partir d'un choix d'espèces sélectionnées dans une base de données propre au logiciel. En comparant l'étendue des bases de données de produits sulfurés pour différents logiciels commerciaux, notre choix s'est porté sur le logiciel de calcul thermodynamique HSC Chemistry version 8.2.0 d'Outotec technologies. Tous les calculs présentés dans ce rapport sont effectués à 25°C et une pression totale de 1 atmosphère et la concentration de soufre total dans le diagramme est fixée à 10<sup>-6</sup> M. La Figure 3 ci-dessous présente le diagramme du système H<sub>2</sub>S – H<sub>2</sub>O, en tenant compte de toutes les espèces aqueuses contenues dans la base de données du logiciel et seul l'H<sub>2</sub>S en phase gazeuse. La liste complète des espèces considérées pour le tracé est donnée en annexe 1.

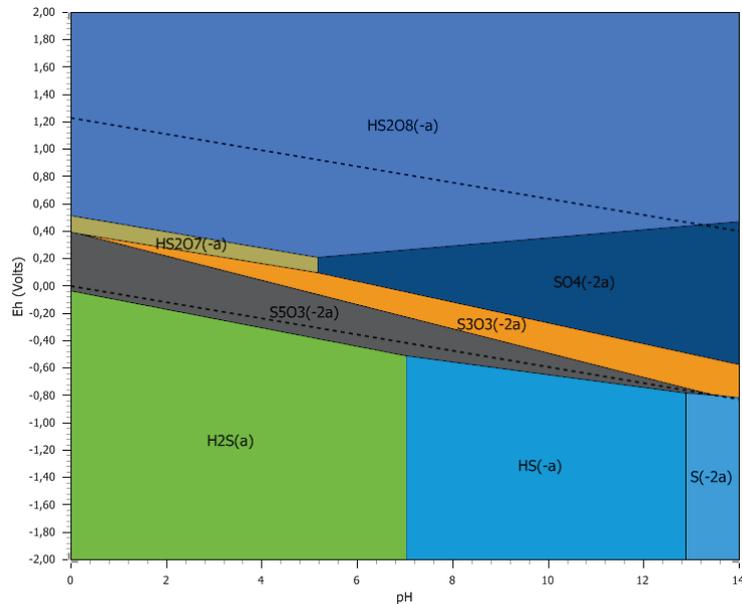


Figure 3 : Diagramme E-pH construit en tenant compte de toutes les espèces aqueuses et d'H<sub>2</sub>S (seul gaz) (liste des composés pris en compte en annexe 1).

Cette première figure fait apparaître les espèces les plus stables du point de vue thermodynamique, qui sont donc :  $\text{S}_5\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_3\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HS}_2\text{O}_7^-$  et  $\text{HS}_2\text{O}_8^-$ . Néanmoins, comme indiqué dans l'analyse

bibliographique, ces calculs de stabilité thermodynamique ne tiennent pas compte des aspects cinétiques. De plus le domaine de pH qui nous intéresse est compris entre 3 et 6 environ. Il peut donc être opportun de considérer une liste plus restreinte d'espèces à considérer. Sur la base de l'analyse bibliographique, les hypothèses suivantes ont été retenues pour essayer d'aboutir à un diagramme métastable plus représentatif des espèces formées lors d'un test de corrosion de quelques jours à quelques semaines :

- La seule espèce soufrée à l'état gazeux considérée est  $H_2S$  qui est d'ailleurs la seule source de soufre dans le système. Nous supposons qu'en minimisant au maximum le ciel gazeux et en renouvelant de manière continue celui-ci par bullage de gaz dans la solution, il est peu probable qu'une espèce gazeuse autre que  $H_2S$  apporté au milieu soit présente dans le système.
- Les cinétiques de formation des polysulfures étant considérées comme très lentes, on a peu de chances de les rencontrer en pratique : ils ne sont donc pas pris en compte pour l'établissement des diagrammes pour notre étude à l'exception de ceux cités dans la littérature.

Un nouveau diagramme de Pourbaix a été construit sur la base de ces hypothèses (Figure 4). On observe un diagramme sur lequel le domaine des sulfates est largement étendu et on voit également apparaître le soufre élémentaire. Cette zone de stabilité des sulfates masque d'autres espèces potentiellement présentes, de degré de stabilité moindre. Pour mettre en évidence ces espèces nous pouvons tracer un nouveau diagramme en éliminant les sulfates de la liste des composés (Figure 5). On voit alors apparaître sur ce dernier diagramme les sulfites et les thiosulfates qui sont justement les espèces citées dans la littérature relative à la corrosion.

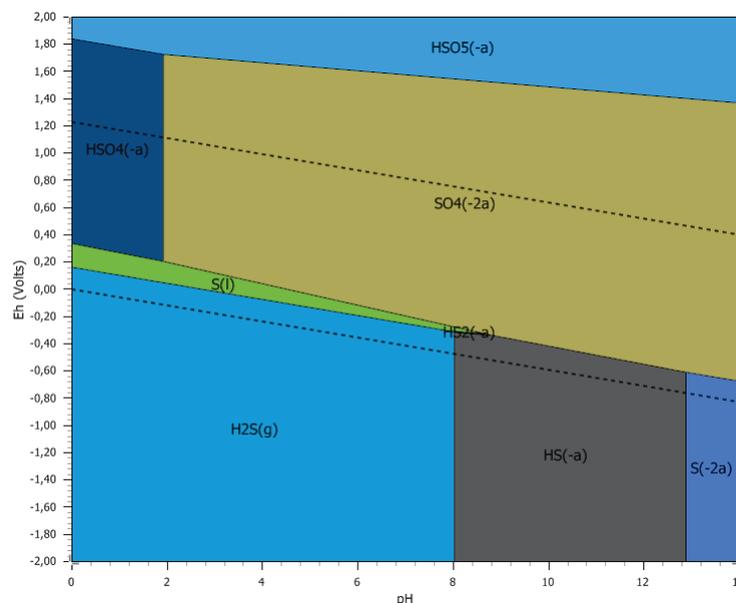


Figure 4 : Diagramme de Pourbaix du système  $S-H_2O$  construit en éliminant la majorité des polysulfures .

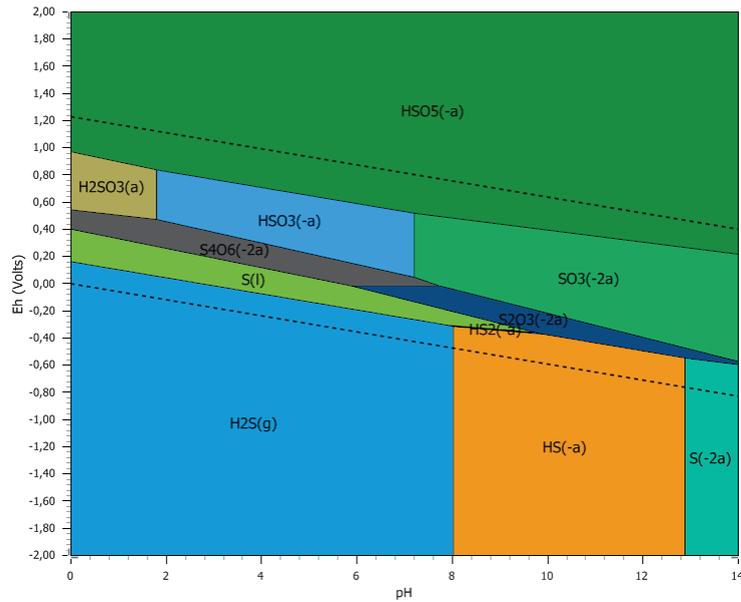


Figure 5 : Diagramme de Pourbaix du système S-H<sub>2</sub>O construit en avec les mêmes espèces que la Figure 4 à l'exception des sulfates.

Ces deux derniers diagrammes présentent la majorité des espèces soufrées mentionnées dans la littérature en lien avec la corrosion : sulfates, sulfites, thiosulfate et soufre élémentaire. Ceci nous conforte dans le choix de nos hypothèses. Toutefois, seules les analyses des solutions expérimentales sous les mêmes conditions pourront nous permettre d'affirmer sans ambiguïté, la validité des hypothèses choisies pour le système considéré. Ils constituent donc un résultat préliminaire qui sera affiné à la suite de l'étude analytique.

En résumé, les calculs thermodynamiques nous ont permis d'avoir une idée sur les espèces susceptibles de se former dans nos systèmes d'études, à savoir : les ions sulfates, thiosulfates, sulfites, sulfures et le soufre élémentaire. Ces espèces seront donc recherchées en priorité lors de l'analyse de nos solutions d'essais dans la phase expérimentale du projet.

## 2.2 Sélection et validation des méthodes de dosage

### 2.2.1 Montage expérimental

Notre système de référence est une solution saline dans laquelle on fait barboter en continu un mélange H<sub>2</sub>S/O<sub>2</sub> de façon à contrôler les pressions partielles des deux gaz dans le milieu, conformément au montage de la Figure 6. Le contrôle de la composition du gaz est assuré par un dispositif constitué de deux débitmètres massiques. Le premier débitmètre contrôle le débit de H<sub>2</sub>S injecté en solution (entre 17 et 20 mL/minute), soit une pression partielle de H<sub>2</sub>S comprise entre 0.85 et 1 bar, pour l'essai sous H<sub>2</sub>S pur. Le deuxième débitmètre contrôle le débit d'un mélange O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 10% (entre 0 et 3 mL / minute), soit une pression partielle en O<sub>2</sub> comprise entre 0 et 15 mbar. Avec des

valeurs de constante de  $0,1 \text{ mol/L/bar}$  et  $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L/bar}$  respectivement pour  $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{O}_2$ , les concentrations en oxygène dissous sont très négligeables comparées aux concentrations en  $\text{H}_2\text{S}$  dissous pour les essais sous bullage simultané de  $\text{H}_2\text{S}$  et  $\text{O}_2$ . Les lignes et raccords sont réalisés en acier inoxydable 316L d'environ 3 mm de diamètre externe et 1.8 mm de diamètre interne. Un serpentin d'environ un mètre est utilisé pour mélanger les gaz, avant d'atteindre un fritté dans la solution d'essai. Avec un débit total de  $20 \text{ mL/min}$  le temps de séjour du mélange de gaz dans le serpentin est d'environ 8 s, suffisamment court, donc aucun risque de réaction dans la phase gaz. La teneur en oxygène dans la phase gaz est vérifiée immédiatement avant bullage dans la solution d'essai, par une sonde à luminescence Orbisphère HACH 410. Cette sonde à luminescence peut être utilisée indifféremment en milieu liquide ou en milieu gazeux, on a donc pu faire régulièrement des mesures de  $\text{O}_2$  dans le ciel gazeux en entrée et en sortie des cellules d'essai. A l'aide de ce système, il est ainsi possible de contrôler avec précision la pression partielle en oxygène dans la phase gaz introduite dans la cellule d'essai, entre zéro et une dizaine de mbar.

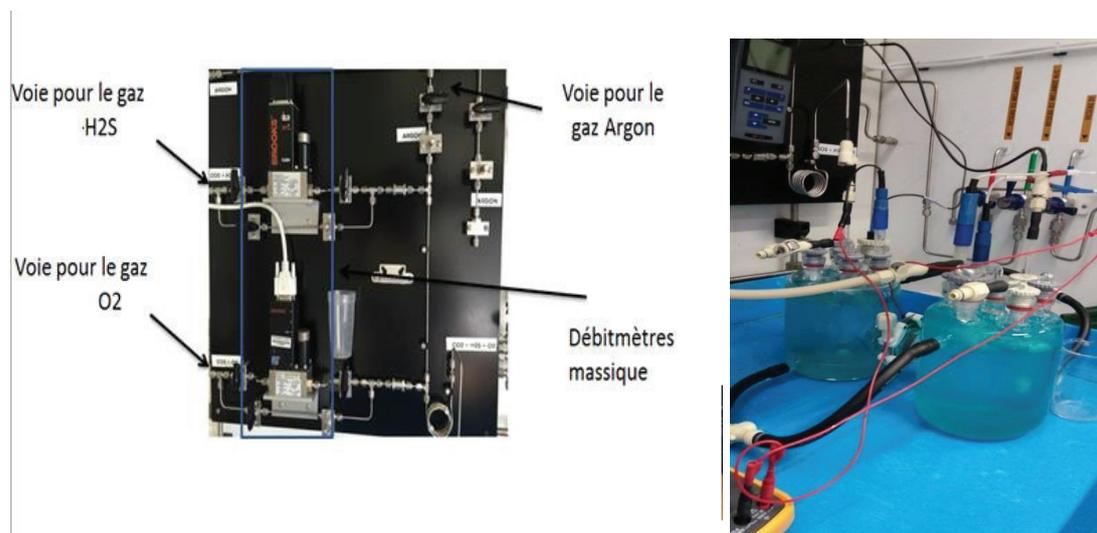


Figure 6 : Montage permettant le contrôle des mélanges  $\text{H}_2\text{S}/\text{O}_2$ (a) et cellule d'essai (b).

Les réacteurs utilisés pour l'analyse de solutions correspondent aux cellules de tests de perméation d'hydrogène, qui seront décrites en détail au chapitre 4. Ce sont des cellules en verre, contenant environ 0.6 litre de solution chacune, maintenue à  $24^\circ\text{C}$  par circulation de fluide caloporteur dans une double-enveloppe. Un échantillon métallique est en contact avec la solution, qui contient donc également du fer dissous susceptible de précipiter. La solution d'essai de référence « solution-modèle » est une solution aqueuse de NaCl (35g/L) dans laquelle on fait buller soit uniquement du  $\text{H}_2\text{S}$  soit un mélange de  $\text{H}_2\text{S}$  (87,5%),  $\text{N}_2$  (11,25%) et  $\text{O}_2$  (1,25%) pendant environ 20 jours. Des essais comparatifs sont également menés dans la solution standardisée NACE A (5% NaCl + 0.5% acide acétique) avec les mêmes gaz d'essai.

### 2.2.2 Validation du système de contrôle du gaz

Afin de vérifier si la teneur en  $O_2$  dissous pourrait être contrôlée, à différentes valeurs comprises entre 10 et 500 ppb, des essais préliminaires ont été effectués en utilisant du  $CO_2$  en lieu et place de  $H_2S$  dans la ligne de gaz correspondante, et un mélange  $O_2/N_2$  dans la seconde ligne de gaz destinée à l'oxygène. Cette vérification ne peut être effectuée en utilisant directement  $H_2S$ , compte tenu des réactions probables entre  $H_2S$  et  $O_2$ , qui pourraient amener à mesurer une teneur en oxygène dissous plus faible que sa solubilité à l'équilibre avec une phase gaz considérée. Différentes pressions partielles de  $O_2$  ont été obtenues en sélectionnant différents débits sur chacune des deux lignes de gaz de notre panneau à gaz de la Figure 6. Les teneurs en  $O_2$  dissous sont mesurées à l'aide de la sonde et comparées aux valeurs théoriques attendues à l'équilibre. Les résultats illustrés dans les graphes de la Figure 7 montrent que des teneurs en oxygène dissous très stables peuvent être obtenues. Les valeurs mesurées sont de plus très proches des valeurs théoriques attendues à l'équilibre, calculées à partir des débits massiques de différents gaz et de la loi de Henry.

De ces essais préliminaires, nous pouvons conclure que notre système de contrôle des gaz peut permettre un contrôle de très faible pression partielle en oxygène dans la cellule d'essai, de 0 mbar jusqu'à une valeur d'environ 13 mbar, correspondant approximativement à une teneur massique en oxygène dissous de 500 ppb.

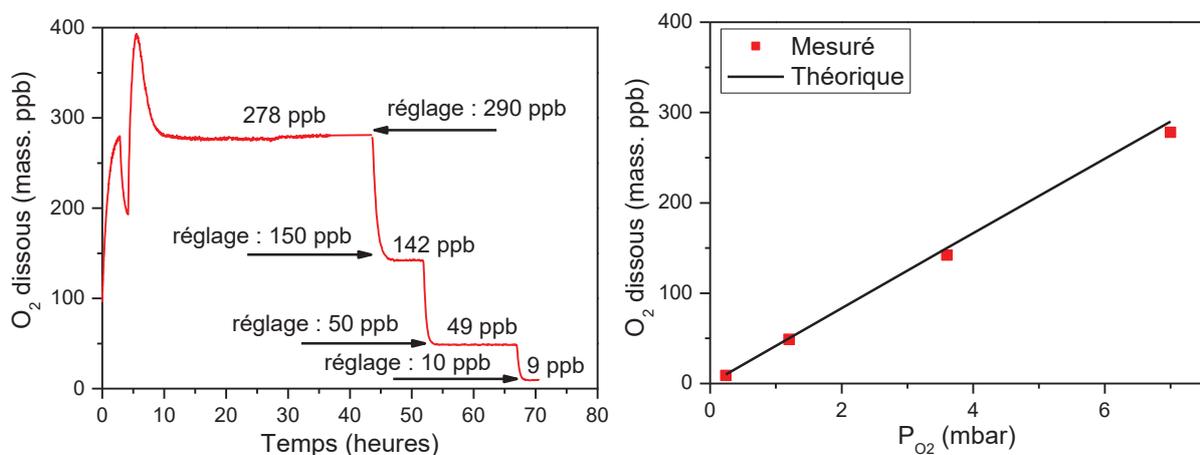


Figure 7 : Vérification du contrôle de la teneur en  $O_2$  dissous et comparaison avec la valeur théorique fixée.

Ce système a donc été utilisé tout au long de nos essais, sans qu'aucune autre mesure additionnelle de teneur en oxygène dissous ne soit effectuée pendant les essais sous  $H_2S$  ; car en plus des réactions probables entre  $H_2S$  et  $O_2$  dissous,  $H_2S$  pourrait également détériorer la sonde à oxygène. Ainsi, les essais effectués en présence de  $O_2$  ont une pression partielle en  $O_2$  dans la phase gaz en équilibre avec la solution d'essai bien contrôlée ; mais une teneur en oxygène libre dissous inconnue en raison des réactions entre  $H_2S$  et  $O_2$ . Pour les essais effectués en absence de  $O_2$ , il est vérifié que la teneur en

oxygène résiduel soit systématiquement toujours inférieure à 5 ppb soit environ 0.13 mbar de pression partielle de O<sub>2</sub>.

### 2.2.3 Sélection et validation des techniques d'analyses en solution.

Afin d'évaluer les performances des différentes techniques d'analyse accessibles, plusieurs solutions aqueuses de sels d'espèces soufre-oxygène commerciaux ont été analysées par les différentes techniques d'analyse retenues. Les solutions étalons suivantes ont été testées, à une concentration unique de 10 g/L :

- Thiosulfate de sodium (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>);
- sulfate de sodium (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>);
- sulfite de sodium (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>);
- sulfure de sodium (Na<sub>2</sub>S);
- et l'acide sulfonique(H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>).

Une solution d'essai a été aussi analysée. Il s'agit d'une solution aqueuse de NaCl (35 g/L) prélevée après un test de corrosion. Cette solution a été préparée en deux phases distinctes :

- une phase de test de corrosion, qui a duré 19 jours sous bullage de H<sub>2</sub>S pur. A l'issue de ce test, un bullage d'argon a été réalisé afin d'éliminer le H<sub>2</sub>S dissous, nécessaire pour ouvrir en sécurité le réacteur d'essai et prélever les coupons de corrosion. Un prélèvement pour analyses a été réalisé à cette étape (échantillon Perm A-01), dans lequel on ne s'attend pas à trouver de produits de réaction H<sub>2</sub>S-O<sub>2</sub> ;
- une phase de réaction H<sub>2</sub>S / O<sub>2</sub>, d'une durée de 72 heures, sous bullage mixte H<sub>2</sub>S / air à 50/50, correspondant à un apport très important en O<sub>2</sub>. Cette condition a été choisie pour accélérer les réactions et former rapidement beaucoup de produits afin de tester les méthodes de dosage. Un prélèvement de cette solution a été réalisé, sans barbotage d'argon (échantillon Perm A-02), pour analyses par différentes techniques (on s'attend dans cette solution à trouver du H<sub>2</sub>S dissous et des produits de réaction H<sub>2</sub>S-O<sub>2</sub>).

#### a) Méthode d'analyse « in situ » : Raman

Les spectres Raman des solutions étalons et de la solution d'essai Perm A-02 sont présentés sur la Figure 8. Elles montrent pour les solutions étalons, des pics communs autour de 400 à 800 cm<sup>-1</sup>. Autour de 2500 cm<sup>-1</sup> on identifie sur le spectre correspondant au sulfure de sodium seul, un pic caractéristique des sulfures. Un pic est également identifié entre 900 et 1020 cm<sup>-1</sup> sur chacun des spectres du sulfate, thiosulfate et sulfite, mais avec une absorbance très faible pour les thiosulfates et sulfites. Un pic caractéristique de l'acide sulfonique est quant à lui identifié entre 1050 et 1060 cm<sup>-1</sup>.

Sur le spectre de l'échantillon Perm A-02, nous observons une même signature dans le domaine 400-800  $\text{cm}^{-1}$ . Par contre, aucun des pics spécifiques d'une espèce n'est formellement identifié sur ce spectre. Il est probable que cette absence de pics caractéristiques soit liée à une concentration trop faible de ces espèces en solution. Cette hypothèse reste toutefois à confirmer par d'autres techniques d'analyse.

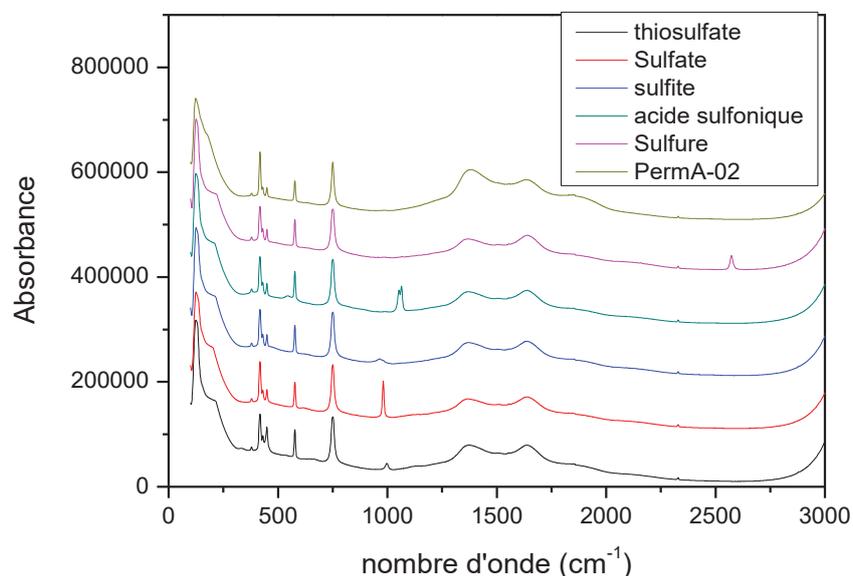


Figure 8 : Spectres Raman d'étalons de solutions commerciales d'espèces soufre-oxygène et de la solution de l'essai Perm A-02. (par souci de lisibilité, les spectres ont été décalés dans l'échelle des ordonnées).

b) Autres techniques d'analyses « ex-situ »

- Chromatographie ionique

Les solutions étalons testées en Raman ont également été analysées par chromatographie ionique, de même que les deux échantillons d'essai (Perm A-01 et Perm A-02). Ces spectres sont présentés sur les Figure 9 et Figure 10. L'analyse du chromatogramme des solutions étalons (Figure 9) montre un pic caractéristique du sulfite autour de 15 minutes, celui du sulfate est observé juste après autour de 19 minutes, suivi du pic de thiosulfate autour de 28 minutes. Ces pics sont également observés sur le chromatogramme de l'échantillon Perm A-02 (Figure 10). Ce chromatogramme présente également un pic très intense autour de 1.5 minutes, attribué au sulfure. Il présente aussi un pic large et intense entre 2.5 et 5 minutes, qui pourrait être lié à la présence de polysulfures. En effet un pic similaire a été observé par Rong Lin *et al.*, qui l'ont attribué aux polysulfures [44]. Par contre, deux pics non identifiés sont observés respectivement autour de 36 et 39 minutes. Ils pourraient être liés à la présence d'autres anions soufrés formés en solution. Le pic intense de sulfure en début de la Figure 10 vient principalement de  $\text{H}_2\text{S}$  dissous, non éliminé par bullage de gaz inerte pour l'échantillon Perm A-

02. L'H<sub>2</sub>S dissous peut très vite endommager la colonne chromatographique, d'où le besoin de modifier le protocole d'analyse. Pour la suite de l'étude, il a donc été décidé de procéder systématiquement à un bullage par du gaz neutre (Ar ou N<sub>2</sub>) des échantillons pour éliminer le H<sub>2</sub>S résiduel avant analyse par chromatographie ionique. Les résultats observés sur l'échantillon Perm A-02 sont en accord avec l'hypothèse selon laquelle l'absence des pics de thiosulfate sulfite et sulfate sur le spectre Raman de l'échantillon Perm A-02, est liée à une faible sensibilité de la technique de mesure pour les teneurs des espèces soufre-oxygènes en présence.

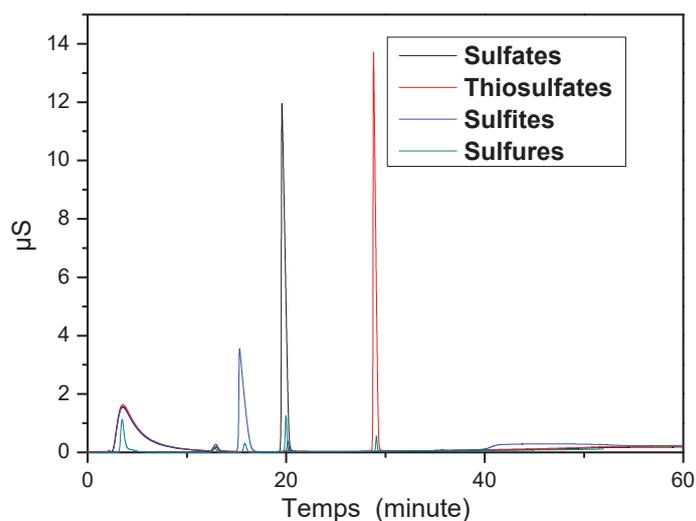


Figure 9 : Solutions étalons analysées par chromatographie ionique.

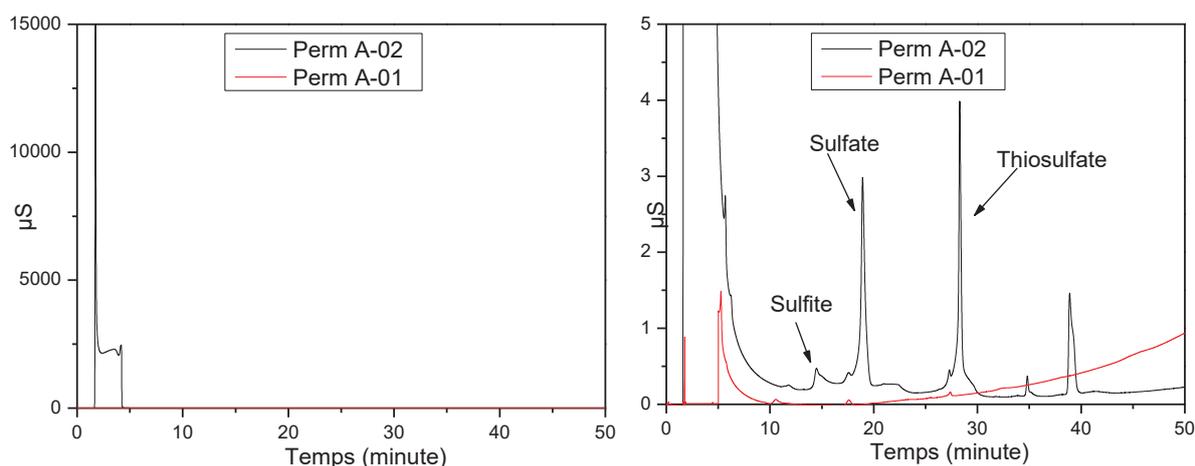


Figure 10 : Spectre de chromatographie ionique des échantillons Perm A-01 et Perm A-02.

L'échantillon Perm A -02 désaéré 24h à l'argon et filtré a également été analysé par spectroscopie UV-visible à l'aide de kits réactifs commerciaux spécifiques aux ions sulfates et sulfites. Les résultats obtenus confirment la présence des ions sulfates et sulfites dans l'échantillon. Nous ne disposons

malheureusement pas d'autres kits adaptés à la détection d'autres espèces soufre-oxygène susceptibles d'être présentes.

- ATR/FT-IR

L'infrarouge à transformée de Fourier et à réflectance totale atténuée (FTIR/ATR-IR) a également été utilisée pour l'analyse des solutions étalons et de l'échantillon Perm A-02 ; les résultats sont présentés sur les spectres de la Figure 11. Toutefois, cette technique n'a pas été appliquée de manière in situ, mais sur des prélèvements de solution déposés sur le cristal d'analyse et chauffés pour évaporer l'eau et concentrer les sels sulfurés à l'état solide.

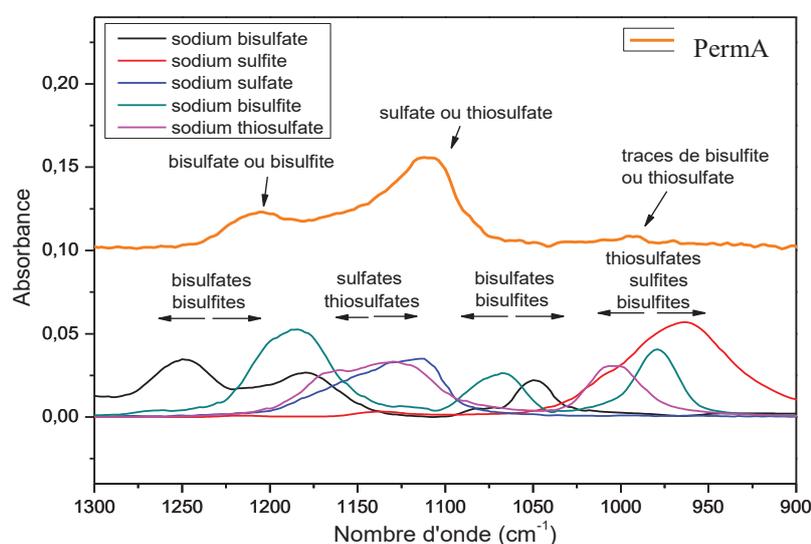


Figure 11 : Spectres ATR/FT-IR des solutions étalons et de l'échantillon Perm A-02.

De l'analyse de cette Figure 11 il n'est pas possible d'affirmer avec une absolue certitude la présence dans un échantillon d'une espèce soufre-oxygène précis, du moins pour les espèces étalons analysés ; puisque ce spectre montre un enchevêtrement de bandes d'au moins deux espèces, dans toutes les régions du spectre. De plus, en chauffant les échantillons sur le cristal d'analyse, il est plus que probable que la nature des espèces soufre-oxygène réellement présent en soit modifiée. Le spectre ATR/FT-IR de l'échantillon Perm A-02, présente une bande large dans la région caractéristique des bisulfites et/ou bisulfates, en plus des bandes présentent dans les régions des sulfites sulfates et thiosulfates déjà identifiés par la chromatographie ionique.

c) Conclusion intermédiaire

Les méthodes analytiques utilisées lors de ces essais préliminaires sont toutes à même de détecter les espèces soufre –oxygène étalons à très forte concentration (10 g/L). De telle concentration n'étant par ailleurs pas envisageable pour nos solutions d'essai, nous avons très vite constaté une faible sensibilité

de la spectroscopie Raman pour les teneurs présentes dans nos solutions d'essai. La spectroscopie ATR/FT-IR telle que disponible au laboratoire d'analyse de IFPEN ne permet pas de certifier de la présence d'une espèce donnée en solution ; de plus, le procédé d'analyse ATR/FT-IR présente un fort risque d'évolution de la solution d'essai, et donc de résultats erronés. De cette analyse, seule la chromatographie ionique et la spectroscopie UV-Visible présentent donc la sensibilité suffisante pour l'analyse de nos solutions d'essai. Toutefois, vu le nombre réduit (02) de kits de réactifs commerciaux disponibles spécifiques aux espèces soufre-oxygène et adaptés à la spectroscopie UV-visible, la chromatographie ionique sera utilisée de préférence pour la spéciation des espèces soufre-oxygène dans nos solutions d'essais. Des analyses de la teneur en soufre total dissous par ICPES seront effectuées chaque fois, afin de réaliser un bilan sur le soufre total.

## 2.3 Impact de l'oxygène sur la solution d'essai en présence de 1 bar H<sub>2</sub>S.

### 2.3.1 Impact de l'oxygène sur la solution modèle.

Afin d'étudier l'effet de l'oxygène sur la solution d'essai, plusieurs essais ont été effectués à pression atmosphérique sous H<sub>2</sub>S pur et sous un mélange H<sub>2</sub>S/O<sub>2</sub> correspondant à une pression partielle en oxygène d'environ 13 mbar. Le pH plein bain des solutions d'essai sous les deux conditions a été mesuré continuellement pendant toute la durée de l'essai. Les solutions d'essais sont en contact avec des coupons de fer pur avec un ratio entre le volume de solution et la surface de fer exposé d'environ 20 mL/cm<sup>2</sup>. La Figure 12 montre l'évolution des pH de ces solutions corrosives pendant toute la durée de l'essai sous les 2 conditions.

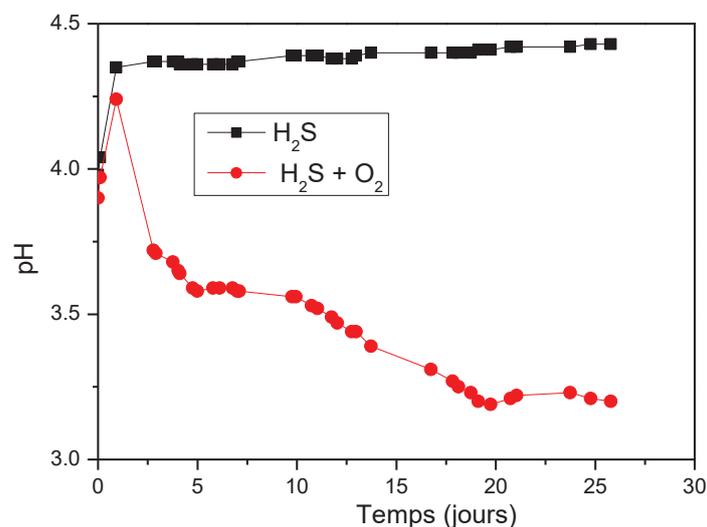


Figure 12 : Evolution du pH plein bain de la solution corrosive sous 1 bar de H<sub>2</sub>S avec et sans O<sub>2</sub>.

Pendant les premières heures de test, le pH plein bain des solutions corrosives dans les deux conditions est proche de 3.9, ce qui correspond au pH d'une eau saturée sous 1 bar de H<sub>2</sub>S. Ces pH

augmentent rapidement jusqu'à un pH d'environ 4.4 qui correspond au pH de saturation par le sulfure de fer. Une fois la saturation en sulfure de fer atteinte le pH plein bain de l'essai en absence d'oxygène reste inchangé jusqu'à la fin de l'essai (Figure 12). Le pH de l'essai en présence d'oxygène au contraire diminue continuellement jusqu'à atteindre la valeur de 3.2 après environ 4 semaines d'essais. En effet pendant les premières heures des essais, la réaction affectant le plus le pH de la solution d'essai dans les deux conditions est la corrosion des coupons de fer et de la face d'entrée de la membrane de perméation qui produit de l'alcalinité et du fer dissous et par conséquent augmente le pH. A la saturation, les ions fer (II) dissous se combinent aux ions sulfures en solution avec précipitation des sulfures de fer (19), et le pH cesse de croître. Dans l'essai sous bullage simultané de  $H_2S$  et  $O_2$ , il est probable que les réactions entre  $H_2S$  et  $O_2$  dissous continuent d'avoir lieu, produisant des espèces sulfurées et des protons qui acidifient continuellement le milieu d'essai. Ces observations sont en accord avec les travaux de Song et Crolet qui ont proposé les chemins réactionnels présentés aux réactions (39), (40), et (41). Une longue exposition d'une solution à un bullage de  $H_2S$  et  $O_2$  pourrait par conséquent induire une grande baisse de pH.

Ces hypothèses ont été confirmées par l'analyse par chromatographie ionique des prélèvements périodiques des solutions d'essais dans les deux conditions présentées à la Figure 13. On observe pour l'essai en présence d'oxygène, une augmentation graduelle de la concentration en ions sulfates jusqu'à la valeur de 100 mg/L à la fin de l'essai. Les teneurs en ions thiosulfates et sulfites augmentent également pendant les premiers jours de l'essai, puis diminuent rapidement jusqu'à n'exister qu'à l'état de traces à la fin de l'essai. Un dépôt jaunâtre de soufre élémentaire a également été observé sur les parois du réacteur de l'essai en présence de  $O_2$ . Dans l'essai en absence d'oxygène on ne note pas une augmentation significative des espèces soufre-oxygène tout au long de l'essai. Contrairement à l'essai en présence de  $O_2$ , on n'observe pas de dépôt de soufre élémentaire. Les ions thiosulfates et sulfites ne seraient que des intermédiaires de réactions entre  $H_2S + O_2$ .

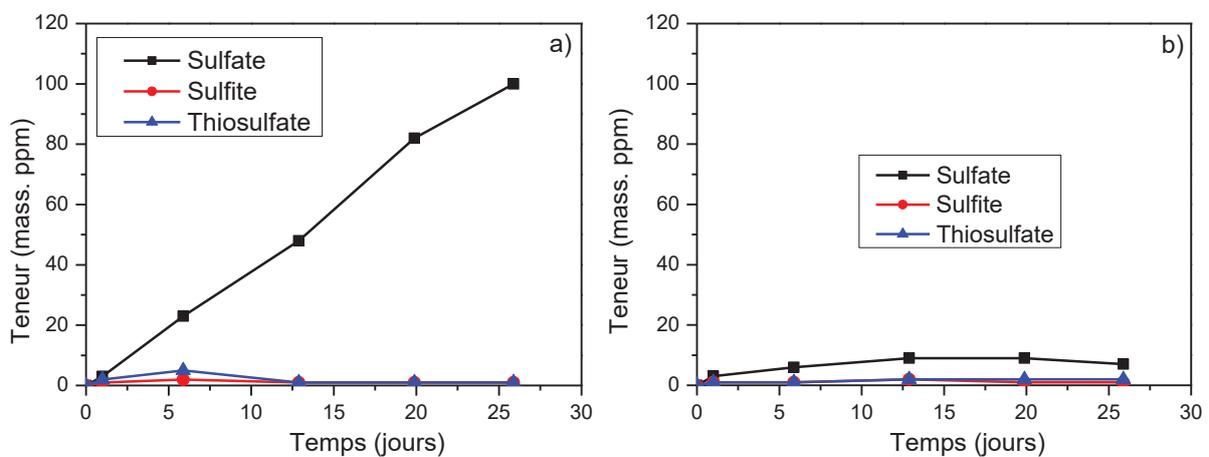


Figure 13 : Analyse par chromatographie ionique des espèces S-O dans la solution modèle (NaCl 35 g/L) sous 1bar de  $H_2S$ , (b) sans  $O_2$  et (a) avec une pollution continue d'environ 500 ppb de  $O_2$ .

A la fin des essais, la teneur en soufre total dissous des solutions d'essai désaérées et filtrées est mesurée par ICPEs, comparée à la teneur en soufre des espèces soufre-oxygène détectées par chromatographie ionique et présentée sur le diagramme de la Figure 14. On observe que pour l'essai effectué en présence d'oxygène, les espèces soufre-oxygène détectées par chromatographie ionique en fin d'essai, représentent 70 à 80% du soufre total dissous en solution. Comme attendu dans l'essai effectué en absence de O<sub>2</sub>, le soufre total dissous existe à l'état de trace. La teneur en fer dissous a été également évaluée pour les deux conditions d'essai et les valeurs obtenues sont respectivement 0.35 mg/L et 37.6 mg/L pour l'essai en absence O<sub>2</sub> et l'essai en présence de O<sub>2</sub>. Cette teneur élevée en fer dissous dans la solution de l'essai en présence de O<sub>2</sub>, est certainement liée à l'acidification de la solution d'essai, qui augmente la solubilité du fer. En absence de pollution par l'oxygène, la quasi-totalité du fer dissous par la corrosion précipite sous forme de sulfure de fer.

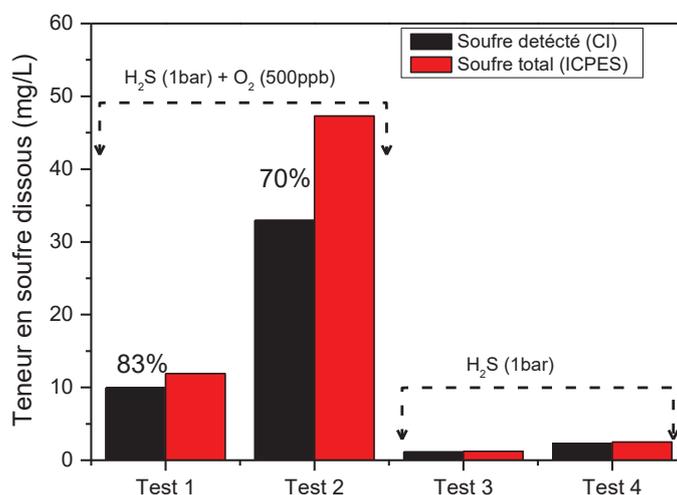


Figure 14 : Analyse du soufre total dissous par ICPEs comparée au soufre total des espèces S-O oxygène détectées par chromatographie ionique.

Des essais de 72 h ont également été effectués dans la solution-modèle avec ajouts de 0,2 g/L de sulfate « solution1 », 0,2 g/L de thiosulfate « solution2 » et 0,2 g/L de sulfite « solution3 » sous 1 bar de H<sub>2</sub>S ont montré après analyse par chromatographie ionique les résultats présentés au Tableau 6. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus par analyses des prélèvements périodiques de l'essai sous bullage de H<sub>2</sub>S + O<sub>2</sub> présentés la Figure 13. En effet, on observe une diminution de la teneur en ions sulfites et thiosulfates et une augmentation de la teneur en ions sulfates, et aussi une précipitation du soufre élémentaire ; les ions sulfites et thiosulfates ne sont donc pas très stables et ne sont que des intermédiaires réactionnels. Les chemins de réaction entre H<sub>2</sub>S et O<sub>2</sub> dissous peuvent se résumer par la réaction (50) avec pour produit ultime le soufre élémentaire :

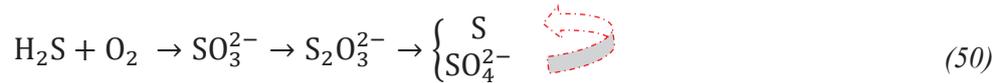


Tableau 6 : Analyse par chromatographie ionique des solutions synthétiques après 72h d'essai.

Solution	Sulfite (ppm)	Sulfate (ppm)	Thiosulfate (ppm)
Solution 1	<2	177	<2
Solution 2	<2	<2	107
Solution 3	<2	53	31

### 2.3.2 Impact de l'oxygène sur la solution NACE A

Des essais comparatifs ont été effectués dans une solution utilisée pour les tests de fissuration SSC [référence NACE TM0177]. Cette solution, désignée généralement comme solution NACE A contient 5% NaCl et 0,5 % d'acide acétique. Tout comme pour les essais effectués dans la solution-modèle, la solution NACE A est en contact avec des coupons de fer et la face d'entrée de la membrane de perméation ; le ratio volume de solution sur surface de fer exposé est d'environ 20 mL/cm<sup>2</sup>. L'évolution du pH tout au long de l'essai pour les deux conditions est présentée sur la Figure 15.

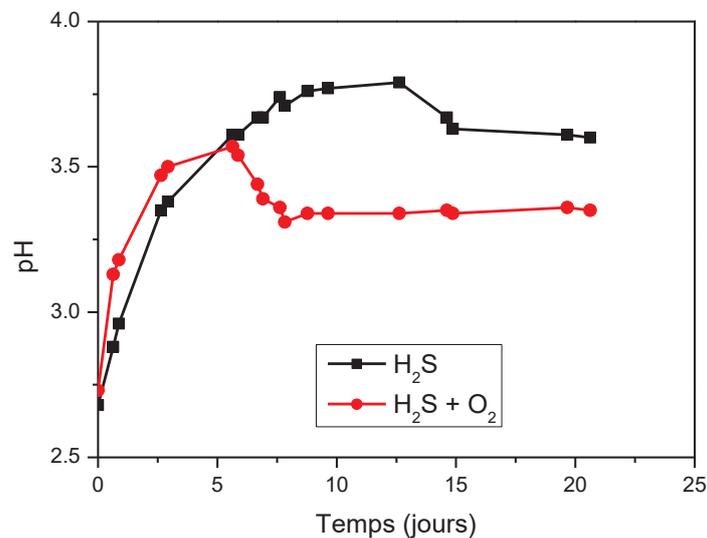


Figure 15 : Evolution du pH plein bain des essais en solution NACE A avec et sans O<sub>2</sub>.

Le pH initial pour les essais dans la solution NACE A est d'environ 2.7 en présence et en absence d'oxygène. Tout comme dans la solution modèle, une augmentation de pH est observée pour les deux conditions pendant les premières heures de l'essai, en raison de la production de l'alcalinité associée aux réactions de corrosion. Pour l'essai sans oxygène, le pH augmente lentement jusqu'à la valeur de 3.8 après environ 10 jours d'essai, puis reste stable ou décroît très peu (3,6) jusqu'à la fin de l'essai.

Pour l'essai effectué en présence d'oxygène, le pH augmente lentement jusqu'à la valeur de 3,6 après 50 heures d'essai, puis décroît de 0,3 unité de pH pour se stabiliser autour de 3,3 jusqu'à la fin de l'essai. Cette stabilité du pH des solutions d'essai surtout en présence d'oxygène est probablement liée à l'effet tampon du couple acétate / acide acétique.

La teneur en fer dissous des solutions d'essais a également été évaluée et les valeurs obtenues sont de 185 et 179 mg/L respectivement pour l'essai en présence d'oxygène et pour l'essai en absence d'oxygène. Ces valeurs élevées comparées aux valeurs observées dans la solution-modèle sont dues à la grande acidité de la solution NACE A, laquelle favorise la corrosion du fer immergé et parallèlement limite la précipitation des sulfures et des oxydes de fer.

### 2.3.3 Calcul de minimisation d'énergie libre de Gibbs

Nous avons considéré le système  $H_2O/H_2S/O_2$ . Les quantités des différents constituants du système ont été déduites de l'essai sous  $H_2S$  pur avec environ 13 mbar de pression partielle de  $O_2$ . Le volume d'eau est donc de 0,6 L, le volume total de  $H_2S$  et de  $O_2$  est tiré de leurs débits respectifs dans la cellule d'essai (17,5 et 2,5 ml/min), et pendant toute la durée de l'essai soit respectivement 651 et 9.3 L, pour les trois semaines d'essai. Les mesures de la teneur en  $O_2$  dans la phase gaz par la sonde à luminescence en entrée et en sortie des cellules d'essai montrent une différence de moins de 1%, c'est à dire que moins de 1% de l'oxygène introduit dans la cellule d'essai participe à la réaction  $H_2S-O_2$ . Les espèces dissoutes suivantes ont été prises en compte dans les calculs thermodynamiques :  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $HS^-$ ,  $HSO_3^-$ ,  $HSO_4^-$ ,  $HS_2O_3^-$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $HSO_5^-$ ,  $S_4O_6^{2-}$ . Après 24 h d'essai, la teneur en sulfate mesurée par chromatographie ionique est d'environ 3 mg/L. Les calculs de minimisation pour un temps d'essai de 24 h ont été effectués ; en comparant les valeurs théoriques obtenues de la teneur en sulfate et du pH et les valeurs expérimentales, on déduit que seulement 0,3% d'oxygène introduit dans le milieu d'essai a réagi après 24 h d'essai.

Pour la suite des calculs aux différents temps d'essai, nous supposons donc que seulement 0,3 % de l'oxygène introduit dans notre réacteur d'essai réagit avec  $H_2S$  dissous. La composition du milieu d'essai pendant environ 4 semaines d'exposition a été estimée théoriquement au moyen des calculs de minimisation d'énergies libres de Gibbs. La Figure 16 montre l'évolution des teneurs en sulfate calculée et les teneurs en sulfate détectées par chromatographie ionique à chacun des instants choisis. On observe une très bonne similitude entre les teneurs en sulfates théoriques obtenues et les teneurs expérimentales, pour les temps courts ( $t < 300$  h), toutefois, aux temps plus longs, on observe de légers écarts entre les teneurs théoriques et expérimentales. Ces écarts pourraient s'apparenter à une augmentation du pourcentage d'oxygène consommé pour des temps longs.

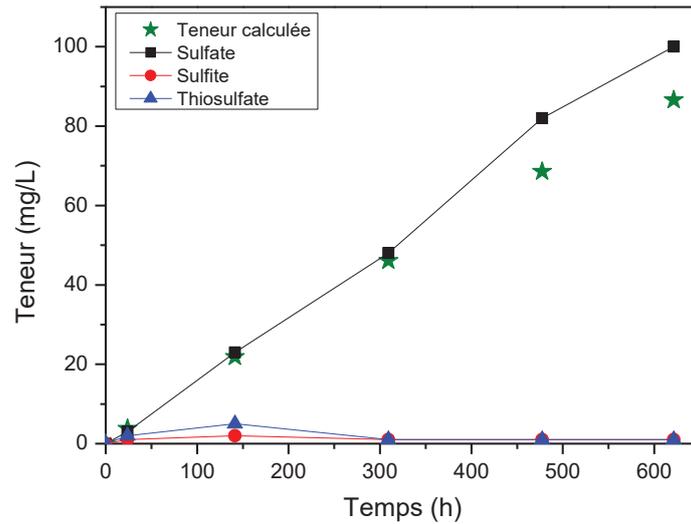


Figure 16 : Comparaison de l'évolution de la teneur théorique en sulfate et de la teneur en sulfate détectées par chromatographie ionique pour l'essai sous un mélange  $H_2S/O_2$ .

L'évolution du pH théorique de la solution d'essai est illustrée à la Figure 17 et comme attendu le pH théorique initial est égal au pH expérimental. Toutefois, aux premières heures de l'essai, on observe une quasi-stagnation du pH théorique contrairement au pH expérimental qui augmente jusqu'au pH de saturation du sulfure de fer, puis diminue en continu, pareillement au pH calculé jusqu'à la fin de l'essai. Les valeurs de pH calculées demeurent plus faibles comparées aux valeurs de pH expérimentales pour chacun des instants choisis. En effet le calcul de minimisation prend en compte la réaction entre  $H_2S$  dissous et  $O_2$ , sans tenir compte de la corrosion du fer immergé. Or comme exposé au paragraphe précédent, la corrosion des coupons de fer dans les solutions d'essai produit de l'alcalinité qui augmente le pH pendant les premières heures de l'essai. Une fois la saturation en sulfures de fer atteint, la réaction majoritaire en solution est la réaction entre  $H_2S$  dissous et  $O_2$  qui acidifie le milieu, mais une partie du stock de proton est consommée en continu par la réaction de corrosion, d'où ces valeurs de pH expérimentales plus élevées que les valeurs théoriques calculées ne prenant pas en compte les réactions de corrosion.

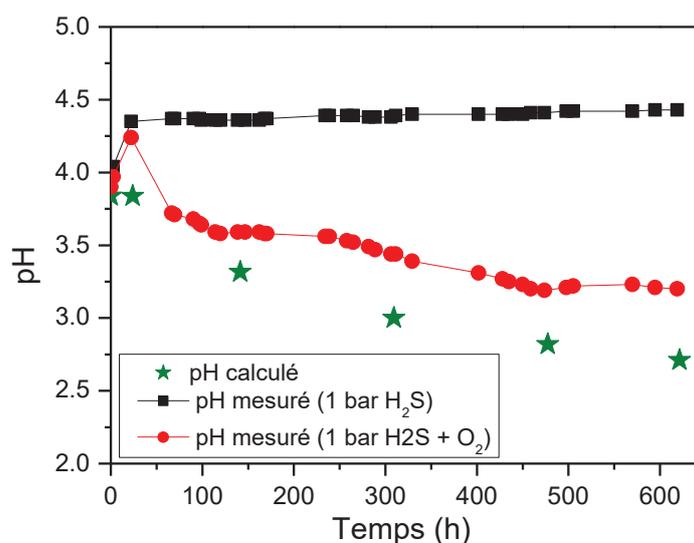


Figure 17 : Comparaison du pH théorique et du pH expérimental de l'essai sous bullage de H<sub>2</sub>S et O<sub>2</sub>.

#### 2.3.4 Conclusion intermédiaire

Une solution de NaCl 35g/L soumise à un bullage continu d'un mélange de H<sub>2</sub>S et O<sub>2</sub> voit sa composition se modifier substantiellement comparée à une solution soumise uniquement à un bullage de H<sub>2</sub>S. En présence de O<sub>2</sub>, les réactions entre H<sub>2</sub>S et O<sub>2</sub> dissous produisent le soufre élémentaire qui est le produit le plus stable, mais aussi des espèces soufre-oxygène dont 70 à 80 % sont constituées de sulfates, thiosulfates et sulfites. Cette réaction produit également des protons qui acidifient le milieu d'essai. 0,6 L de cette solution exposée à 20 mL/min d'un mélange H<sub>2</sub>S pur et environ 13 mbar de pression partielle de O<sub>2</sub> pendant environ 4 semaines montre une baisse d'environ une unité de pH comparé au pH de la même solution en absence de O<sub>2</sub>. Cette baisse de pH est plus modérée en présence d'un tampon (cas de la solution NACE A). Des calculs de minimisation d'énergie libre de Gibbs permettent d'estimer avec une très bonne approximation la teneur en sulfate produit lors de l'essai en admettant que seulement 0,3 % d'oxygène introduit dans le milieu d'essai réagit avec H<sub>2</sub>S dissous. Les valeurs du pH calculées sont légèrement plus faibles que les valeurs de pH plein bain expérimentales. Cet écart est simplement lié à la non-prise en compte des réactions de corrosion dans les calculs de minimisation.

#### 2.4 Impact de l'oxygène sur la solution corrosive à plus faible teneur en H<sub>2</sub>S

Des essais ont également été effectués dans la solution-modèle (NaCl 35 g/L) avec des teneurs plus faibles en H<sub>2</sub>S (H<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub> : 10%, 1%, et 0.1%), avec des coupons de corrosion immergés avec un ratio volume sur surface d'environ 20 mL/cm<sup>2</sup>, pendant environ 15 jours.

L'analyse périodique par chromatographie ionique de la solution d'essai sous H<sub>2</sub>S/N<sub>2</sub> (10%) avec une pollution continue en oxygène correspondant à environ 500 ppb d'oxygène dissous est présentée sur la

Figure 18. Il est observé que la teneur en sulfate augmente graduellement jusqu'à atteindre environ 50 mg/L après environ 450 h d'essai. Tout comme sous 1 bar de  $H_2S$  pollué par la même quantité de  $O_2$ , les ions sulfites et thiosulfates sont détectés à l'état de traces. On observe également un dépôt de soufre élémentaire et de sulfures de fer sur les parois du réacteur comme observé sous 1 bar de  $H_2S$  avec  $O_2$ , et présenté à la Figure 19.

Comme observé précédemment, la réaction entre  $H_2S$  et  $O_2$  dissous produit en majorité du soufre élémentaire et des ions sulfates, avec les ions sulfites et thiosulfates comme produits intermédiaires de réactions. Ces réactions produisent également des protons qui acidifient le milieu d'essai, ce qui est également le cas sous  $H_2S/N_2$  (10%) pollué par  $O_2$  et illustré à la Figure 18. Cette acidification du milieu d'essai conduit à une plus grande corrosion des coupons de fer immergé, et dont une grande concentration en fer dissous.

Les suivis du pH des essais effectués dans la solution-modèle avec environ 13 mbar de pression partielle en oxygène sous plus faible teneur de  $H_2S$  (1% et 0,1%), sont présentés sur la Figure 20. Les résultats observés pour ces faibles teneurs en  $H_2S$  sont en accord avec ceux observés pour des teneurs plus grandes en  $H_2S$  ; le pH en présence d'une pollution continue d'oxygène décroît continuellement pour toutes les teneurs en  $H_2S$  comparée au pH des solutions d'essai en absence de  $O_2$  ou le pH demeure quasi stable une fois le pH de saturation de sulfure de fer atteint.

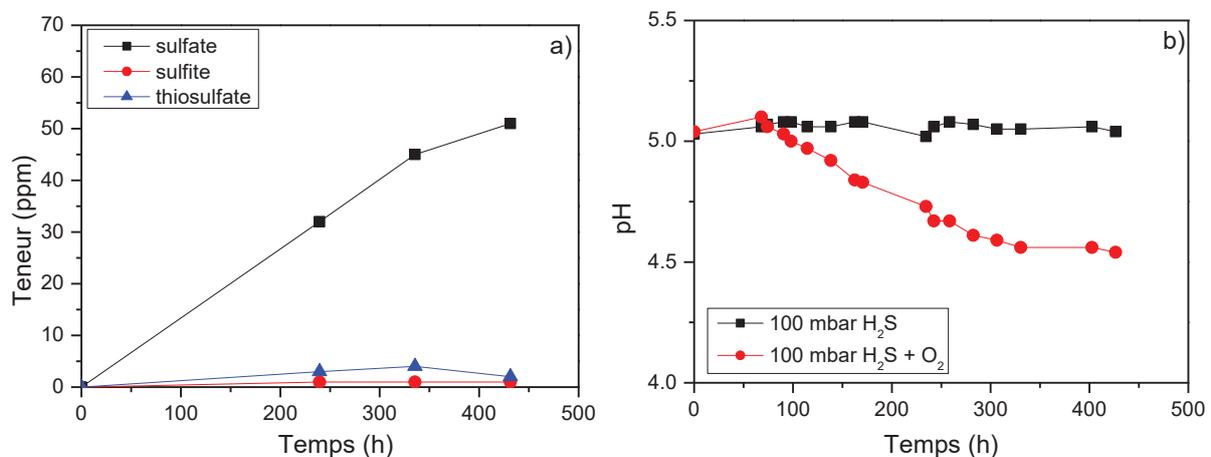


Figure 18 : Evolution de la solution d'essai sous 100 mbar d' $H_2S$  a) espèces S-O détectées par chromatographie ionique sous 500 ppb de  $O_2$  b) pH avec et sans  $O_2$ .

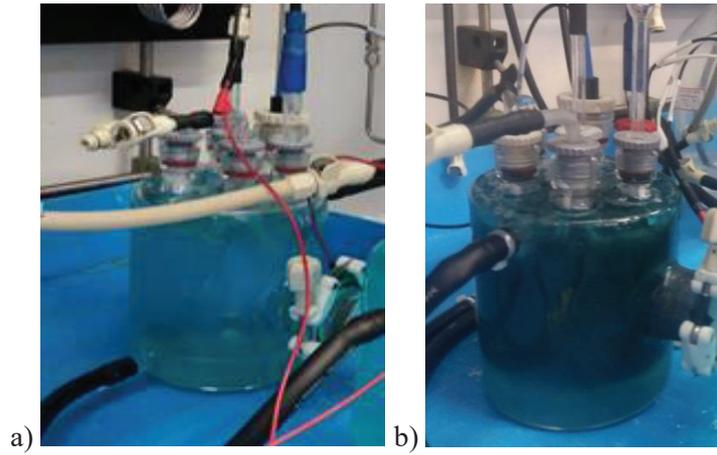


Figure 19 : Aspect des réacteurs de chargement en fin d'essais (a) sans  $O_2$  et (b) avec  $O_2$ .

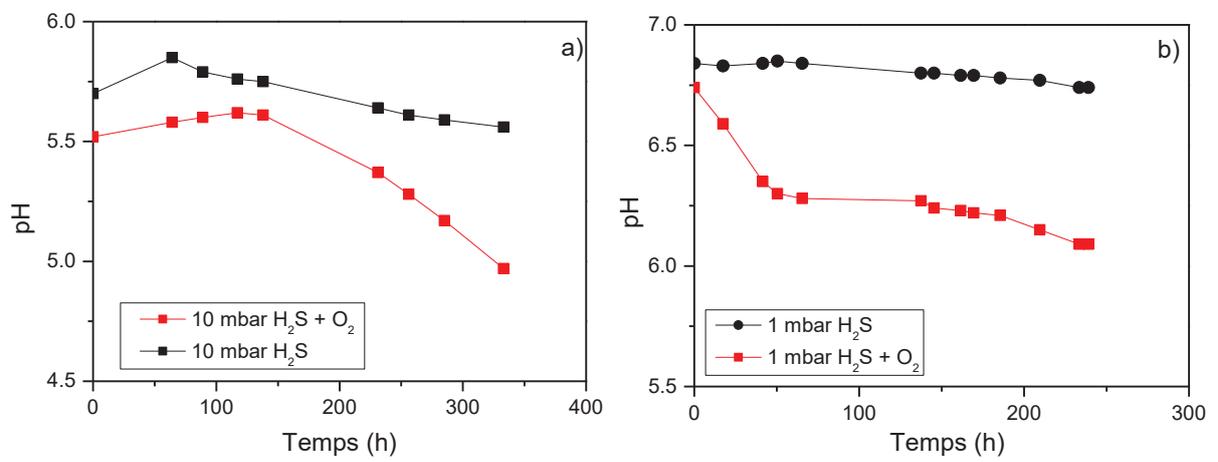


Figure 20 : Evolution du pH des solutions d'essai ( $NaCl$  35g/L) avec et sans  $O_2$  a) 10 mbar d' $H_2S$   
b) 1 mbar d' $H_2S$ .

### 3 Conclusion

---

Les milieux corrosifs soumis à un bullage continu d'un gaz contenant l' $\text{H}_2\text{S}$  et éventuellement  $\text{O}_2$  sont très complexes et susceptibles d'évoluer rapidement. En effet, le sulfure d'hydrogène s'oxyde en milieu aqueux en plusieurs produits et intermédiaires de réaction, selon des réactions successives et /ou simultanées. Les ions sulfates, thiosulfates et sulfites sont les espèces majoritaires détectées en solution ; elles représentent 70 à 80 % des espèces soufre-oxygène dissous en solution. Le diagramme E-pH est un outil de choix pour la prévision des espèces susceptibles d'être présentes en solution, à un pH et un potentiel donné. Toutefois la construction du diagramme doit prendre en compte certaines hypothèses simplificatrices afin de tenir compte des cinétiques réactionnelles, et ainsi obtenir les espèces les plus probables d'être présentes en solution, pour les échelles de temps correspondantes. L'analyse de la solution d'essai a permis de valider les prévisions thermodynamiques du système  $\text{H}_2\text{S}$ - $\text{H}_2\text{O}$  obtenu. En effet dans une solution aqueuse soumise à un bullage continu d'un mélange  $\text{H}_2\text{S}$  ou  $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$  et éventuellement de  $\text{O}_2$ , on observe une augmentation continue de la teneur en sulfates. La teneur en ions sulfites et thiosulfates augmente très vite pendant les premiers moments de l'essai puis redescend à l'état de traces. Les ions thiosulfates et sulfites sont donc des espèces intermédiaires. Par contre, les solutions d'essai soumises uniquement à un bullage de  $\text{H}_2\text{S}$  ne présentent pas une augmentation significative de la teneur en espèces soufre-oxygène. On observe également pour les essais en présence de  $\text{O}_2$ , une baisse graduelle du pH de la solution d'essai, comparativement aux essais en absence de  $\text{O}_2$ . Toutefois, la baisse de pH est plus modérée dans une solution d'essai contenant une espèce tampon comme l'acide acétique dans le cas de la solution NACE A. Pour les 4 teneurs en  $\text{H}_2\text{S}$  testées on observe une baisse graduelle du pH lorsque les solutions d'essai sont polluées en continu par l'oxygène. On observe également un dépôt de soufre élémentaire sur les parois des réacteurs d'essai et aussi, la teneur en fer dissout est plus élevée en présence de  $\text{O}_2$ . Les calculs de minimisation d'énergies libres de Gibbs ont permis de retrouver les teneurs en sulfates et le pH de la solution modèle sous 1 bar de  $\text{H}_2\text{S}$  avec une bonne approximation. Pour le système sous bullage de gaz à 1 bar de  $\text{H}_2\text{S}$  et 13 mbar d'oxygène et dans nos conditions opératoires, ces calculs ont montré que seulement 0,3% de l'oxygène introduit dans le milieu d'essai réagit avec le  $\text{H}_2\text{S}$ . Les diagrammes E-pH et les calculs de minimisation d'énergies libres de Gibbs constituent donc des outils très complémentaires pour la prévision des systèmes aqueux contenant de  $\text{H}_2\text{S}$  et continuellement pollués par  $\text{O}_2$ . Les résultats obtenus permettent une meilleure description des environnements corrosifs, et constitueront donc une aide importante pour la compréhension des réactions de corrosion et de chargement en hydrogène dans l'acier.