

# PROGRAMME D'ÉTUDE DE LA CORROSION EN GÉOTHERMIE

TRAVAUX 1983 - PROGRAMME 1984



INSTITUT MIXTE DE RECHERCHES GÉOTHERMIQUES

SERVICE GÉOLOGIQUE NATIONAL

Rapport du B.R.G.M.

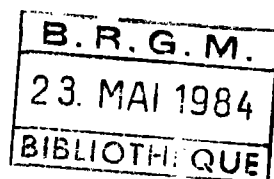
**84 SGN 121 IRG**

**BUREAU DE RECHERCHES  
GÉOLOGIQUES ET MINIÈRES  
B.R.G.M.**

B.P. 6009  
45060 ORLÉANS CEDEX

**AGENCE FRANÇAISE  
POUR LA MAÎTRISE DE L'ÉNERGIE  
A.F.M.E.**

27, rue Louis Vicat  
75737 PARIS



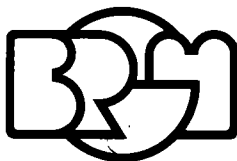
# **PROGRAMME D'ÉTUDE DE LA CORROSION EN GÉOTHERMIE**

**TRAVAUX 1983 - PROGRAMME 1984**

**ÉTUDES SUIVIES PAR :**

- Bactériologie : Mme Sylvie DAUMAS - CNRS de Marseille
- Géochimie : M. François IUNDT - IMRG
- Corrosion : M. Régis LOMBART - IMRG

Coordonnateur : M. Régis LOMBART



**INSTITUT MIXTE DE RECHERCHES GÉOTHERMIQUES**

**SERVICE GÉOLOGIQUE NATIONAL**

B.P. 6009 - 45060 ORLÉANS CEDEX - Tél.: (38) 63.80.01

Rapport du B.R.G.M.

**84 SGN 121 IRG**

## *SOMMAIRE*

|                                                                                           | <i>PAGES</i> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|--------------|
| <i>I - PROBLEMES LIES A LA CORROSION EN GEOTHERMIE ..</i>                                 | <i>1</i>     |
| <i>I.1 - DIFFERENTS TYPES DE CORROSION .....</i>                                          | <i>1</i>     |
| <i>I.2 - PHENOMENES PRESENTS SUR L'ENSEMBLE DU<br/>        RESEAU .....</i>               | <i>8</i>     |
| <i>II - TRAVAUX DU B.R.G.M. SUR LA CORROSION DES<br/>    OUVRAGES EN GEOTHERMIE .....</i> | <i>11</i>    |
| <i>III - PROGRAMMES DE L'IMRG .....</i>                                                   | <i>19</i>    |
| <i>III.1 - OBJECTIFS .....</i>                                                            | <i>19</i>    |
| <i>III.2 - METHODOLOGIE .....</i>                                                         | <i>20</i>    |

## I - PROBLEMES LIES A LA CORROSION EN GEOTHERMIE

Le premier doublet géothermique a été réalisé en 1969 à Melun l'Almont, plus dans une prospective géologique que dans une perspective de réalité industrielle. La technologie utilisée pour la partie de l'opération relative au sous-sol, fortement inspirée des méthodes pétrolières, a été par surcroît allégée pour des raisons de rentabilité.

Ce fut le cas notamment en matière d'équipement des puits où la complétion simple a prévalu. De telles simplifications, n'ayant pas tenu compte des différences négatives par rapport au pétrole, que sont le très fort caractère agressif des fluides exploités et les débits généralement élevés, n'ont pas tardé à générer des problèmes d'exploitation.

A partir de multiples observations, nous avons pu dégager de grands types de corrosion que nous allons rappeler succinctement. Ces différents cas ont été traités dans plusieurs ouvrages auxquels nous renverrons au passage le lecteur pour approfondissement (les références des rapports cités sont consignées dans l'annexe bibliographique présentée en fin d'ouvrage).

### I.1 - DIFFERENTS TYPES DE CORROSION

Pour plus de clarté quant à la matérialisation des phénomènes présentés ci-après, l'exposé est découpé en différents points repérés sur le schéma de la figure 1, p. 10.

#### Point 1 : Faiblesse des cimentations

Ce phénomène, mis en évidence récemment lors de la campagne d'auscultation du puits GCR4 (Shell) réalisé à Creil en 1975, avait été abordé dans l'ouvrage de J. GREFFARD (B.R.G.M.) intitulé "EQUILIBRES CARBONIQUES et CORROSION".

Le chapitre consacré au "comportement des eaux à l'égard des bétons", faisait état de l'effet nocif des sulfates et du chlorure de sodium sur la prise et la tenue du ciment employé dans les forages.

La campagne d'étude de novembre 83 à Creil a permis, en particulier grâce aux informations fournies par l'outil d'auscultation CET.X, de vérifier l'état des ciments et la corrélation existant entre les zones à faible cimentation et la corrosion extérieure des casings. Un rapport est en cours de rédaction sur cette étude. Notons dès à présent que les observations développées au point 9 sont la conséquence logique des faiblesses de la cimentation exposées ci-avant.

#### Point 2 : Corrosion chimique, électro chimique, produits de corrosion et dépôts

Cette même campagne d'auscultation a permis de constater l'existence d'importants volumes de produits de corrosion, composés pour l'essentiel, de sulfures de fer (pyrite, pyrrhotite, mackinawite), allant jusqu'à réduire le diamètre de passage du fluide à 4" dans un casing de diamètre nominal intérieur de 6"1/4.

Le constat fait dans le rapport en cours de rédaction pourra donc conclure, en levant l'objection classique d'un surcroît inadmissible de pertes de charge, à la possibilité de l'alternative de la complétion double pour l'équipement des puits. Un tel constat a également des conséquences sur les critères de choix des matériaux.



Plus généralement, il convient de noter que le problème présenté sous cette rubrique se retrouve sur l'ensemble de la boucle.

#### Point 3 : Gaz dissous et point de bulle

Les eaux géothermales contiennent des gaz agressifs ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  en particulier). L'ensemble des gaz en présence dans le Dogger du Bassin de Paris se caractérise, par rapport à la phase liquide, par un rapport volumique moyen de  $1,1 \text{ m}^3/\text{m}^3$  également appelé "Gaz Liquide Ratio" (GLR).

Le B.R.G.M. procède systématiquement depuis plus de trois ans, à la fin de chaque forage géothermique, à un prélèvement du fluide en fond de puits pour étude des gaz et détermination du point de bulle (pression à laquelle les gaz dissous deviennent libres).

Les résultats de ces analyses sont présentés dans les rapports de fin de sondage.

La pompe d'exhaure est positionnée de telle manière qu'elle n'aspire pas un mélange diphasique. Cependant, certains points de bulle particulièrement élevés (cas de Melleray = 13,4 b absolus à  $69^\circ\text{C}$ ) imposent un compromis au préjudice d'une possible cavitation sur les parties hydrauliques de la pompe.

Il existe des liens logiques entre les notions développées ci-avant et celles des rubriques 4, 4', 6, 9, 10 et 11.

#### Point 4 : Aspiration de la pompe

Le moteur des pompes immergées étant toujours suspendu sous les crépines d'aspiration, l'annulaire ménagé entre celui-ci et le casing est très faible (2 cm environ) pour des débits parfois importants. Ce fluide, qui a tendance à se mettre en prérotation, est chicané dans l'échangeur de refroidissement du moteur et atteint alors des vitesses importantes (6 à

8 m/s). En plus des pertes de charges qui viennent aggraver les problèmes de dégazage présentés précédemment (point 3), les turbulences ainsi provoquées peuvent entraîner un lessivage des dépôts ou produits de corrosion protecteurs accumulés en période estivale, et réactiver, à cet endroit, l'attaque chimique et/ou électrochimique.

#### Point 4' : Pompe d'exhaure

Cet élément du système, affecté par les divers problèmes présentés jusqu'ici dans la mesure où ils se manifestent en amont, est également soumis à l'érosion due aux particules entraînées et à la corrosion électro-chimique liée à la multiplicité des matériaux qui le constituent (potentiels Redox très éloignés) ceux-ci étant généralement choisis pour leurs propriétés mécaniques ou leur facilité de mise en oeuvre.

La pompe d'exhaure ressortie du puits GCR4 en Octobre 83 après trois années d'immersion devra faire l'objet d'une expertise afin d'affiner davantage la compréhension des divers problèmes évoqués.



Photo Pompe Creil

#### Point 5 : Niveau dynamique du fluide dans le puits

Ce niveau, fluctuant avec les différences de productivité du réservoir, les variations saisonnières du régime d'exploitation ou quotidiennes de régulations électriques imposées à la pompe immergée, induit le phénomène connu sous le nom d'effet de "ligne d'eau", qui entraîne une corrosion particulièrement intense des portions de tubage ou de colonne de production qui lui sont soumis.

#### Point 6 : Annulaire gazeux

L'espace annulaire situé au-dessus du niveau dynamique est rempli des gaz libérés du fluide géothermal ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{N}_2$ , etc...) et est par conséquent particulièrement sollicité également par la corrosion.

#### Point 7 : Alternance des régimes d'exploitation

Ce phénomène est illustré par les figures 2 et 3 suivantes.

## REGIME D'HIVER

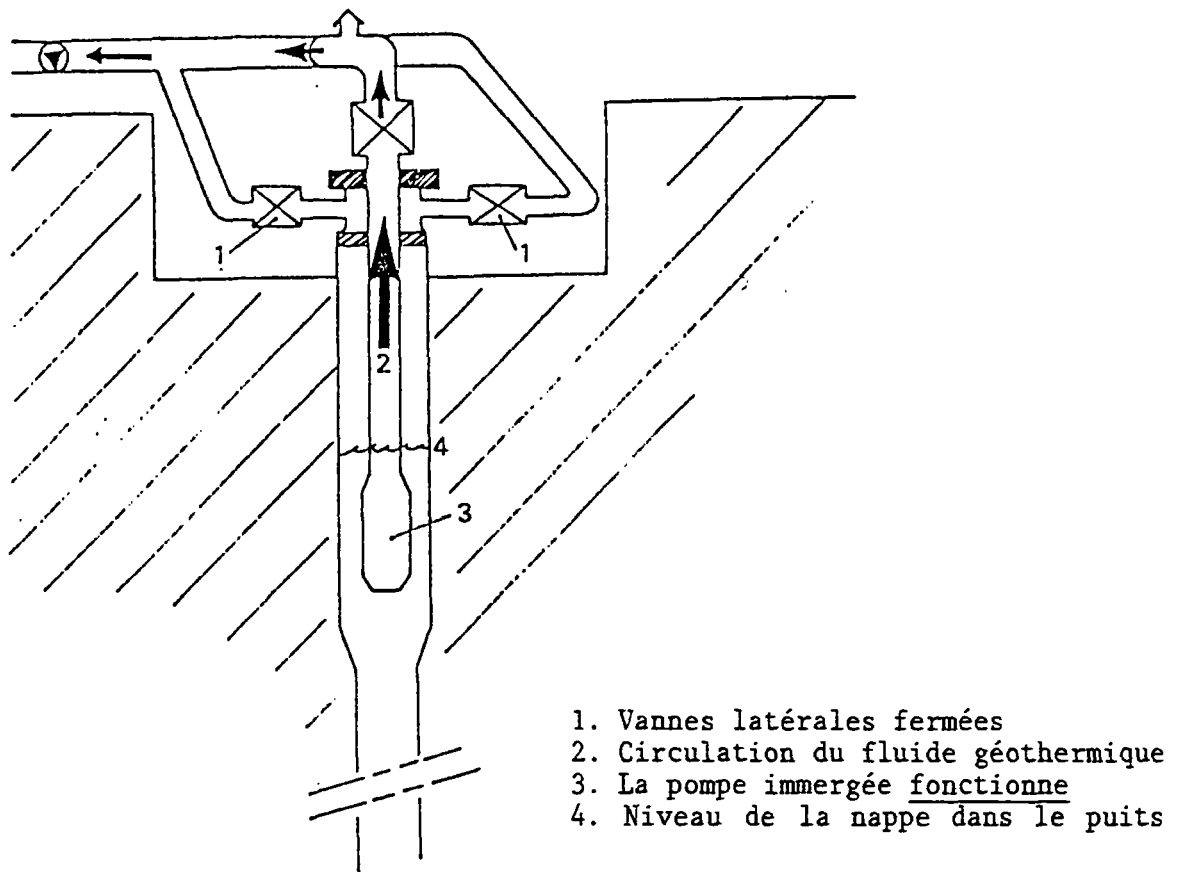


Figure 2

## REGIME D'ETE

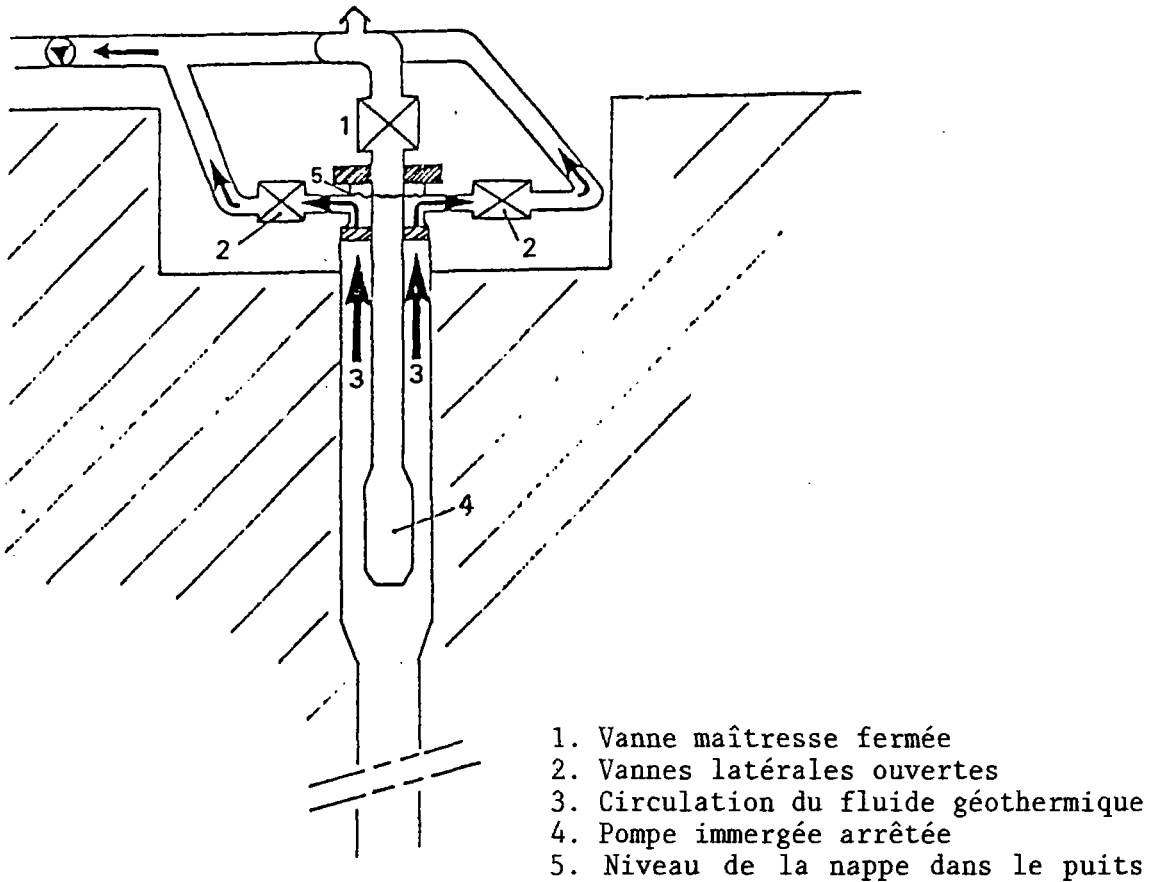


Figure 3

7.1 : chambre de pompage et l'extérieur du tube d'exhaure sont alternativement soumis aux gaz corrosifs stagnants de l'annulaire gazeux (régime hivernal) et à l'écoulement lent du fluide géothermal en régime artésien estival.

7.2 : corrélativement, l'intérieur du tube d'exhaure est alternativement en écoulement rapide (régime d'hiver par pompage en débit maximal) et en milieu stagnant (régime d'été par arrêt de la pompe).

- Ces alternances, qui ont tendance à être effacées grâce à l'utilisation récente de variateurs de fréquence engendrant un fonctionnement continu de la pompe, sont particulièrement pénalisantes, comme ont pu le démontrer plusieurs études faites sur des colonnes d'exhaure :



Photos tube d'exhaure GCR4 80 et 84

Voir "Remplacement de la colonne et de la pompe de production du puits CGR4 de l'exploitation géothermique de Creil. Etude des problèmes de corrosion" par O. GOYENECHE (rapport d'étude réalisé en 1980).

#### Point 8 : Points névralgiques des réseaux

Selon les régimes d'exploitations, les points singuliers du réseau dus à la présence de vannes, tés ou coudes subissent, du fait des turbulences, dégazages locaux et érosion, des dommages fort importants. Ces phénomènes peuvent être accrus, dans le cas de réseaux métalliques, lorsque ces portions sont couplées à des organes fonctionnels particulièrement bien protégés par leur composition en métaux nobles (vannes revêtues de nickel par exemple).



Photo coude percé, ayant été accouplé à un échangeur titane.

Les éléments développés sous cette rubrique sont la conséquence de ceux présentés au points 2, 3 et 4 ; ils sont analogues à ceux des points 4', 9, 10' et 11.

### Point 9 : Effet des dilatations

Ce point a fait l'objet d'une étude du département Géothermie du B.R.G.M., à la suite de l'observation réalisée sur plusieurs installations, d'une élévation de têtes de puits (notamment au niveau des puits de production) de près de vingt centimètres par rapport à leur position initiale : cette étude mettait en évidence le rôle majeur des phénomènes de dilatation dans ces incidents.

Outre le problème posé par les contraintes thermiques et leurs conséquences mécaniques sur le casing et les ciments, la jonction rigide avec le réseau de surface a tendance à "baïller", et les fuites de liquide et de gaz sous pression qui en résultent a engendré une forte érosion des brides.

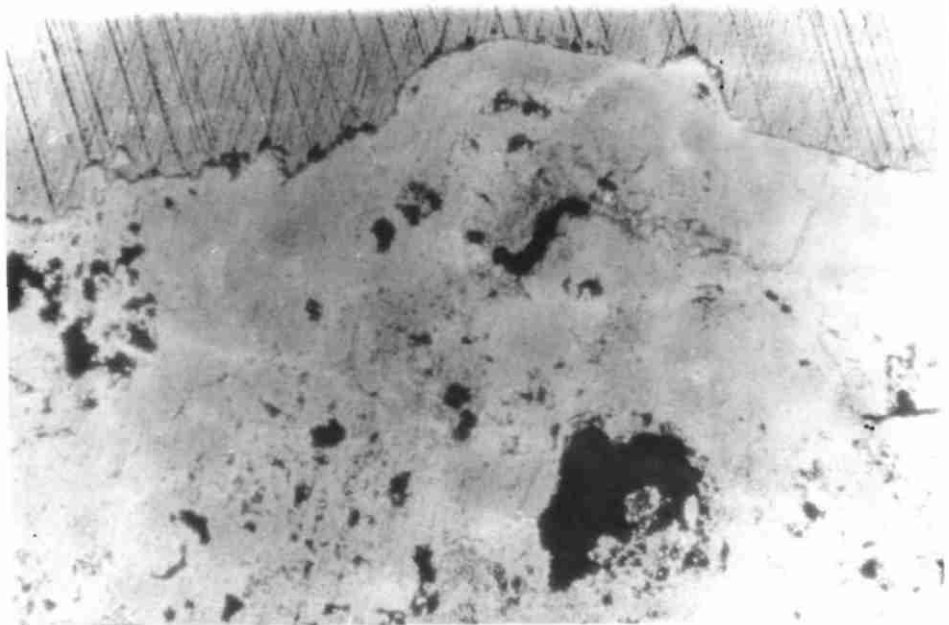
Ce phénomène a pour origine les défauts de cimentations développés au point 1.

### Point 10 : Echangeur titane

a) Certains réseaux sont totalement en acier doux, hormis les organes fonctionnels et l'échangeur qui est en titane.

Nous avons ainsi en présence les deux métaux les plus éloignés sur l'échelle galvanique en milieu chloruré chaud, avec, en amont de l'échangeur, 200 m<sup>2</sup> environ d'acier doux couplé à 300 m<sup>2</sup> environ de titane (l'échangeur), lui-même couplé en aval avec 200 m<sup>2</sup> environ d'acier doux.

On a donc, une forte attaque de l'acier doux, particulièrement à la sortie de l'échangeur (voir le rapport de M. KAUFMANN, de l'U.E.R. d'Orléans intitulé "Etude de la corrosion d'un coude de tuyauterie provenant de l'exploitation géothermique de Melun" dont est extraite la photographie ci-après). Ce type d'élément est changé régulièrement (de six mois à un an) sur cette installation.



..."Produit de corrosion sous forme d'une couche stratifiée présentant de nombreuses fissures et porosité, constituant de véritables poches".

b) D'autre part, l'hydrogène cathodique dégagé sur la surface des plaques de l'échangeur est absorbé par le titane, avide de ce gaz, provoquant alors un effet de blistering. Ce phénomène, faisant l'objet de travaux détaillés par le Laboratoire de Creusot-Loire dirigé par M. PRESSOUYRE, sera étudié dans le cadre de notre programme. En effet, il peut y avoir à la fois

formation d'hydrates de titane et pénétration d'hydrogène cathodique dont la pression partielle est très grande et qui peut, en remplissant les vides intercrystallins, engendrer la destruction par fissuration de la plaque.

c) L'effet simultané de la baisse de température, des pertes de charges créées dans le chicanage des plaques, et du développement de zones mortes, entraînent la précipitation de dépôts incrustants.



Photo prise à la Courneuve-Nord en Octobre 83. Le petit losange supérieur présente la plaque nettoyée. Ce type de dépôt pénalise fortement l'échange thermique.

d) Le fluide géothermal contient généralement une faible proportion de fluor (1 à 2 ppm), qui peut cependant créer sur le titane des piqûres par dissolution et formation de fluorure de titane (ces derniers ont été décelés à quelques reprises par le B.R.G.M. au cours d'analyses effectuées sur des échantillons de fluide prélevés en aval des échangeurs).

Le point 10 est sujet au phénomène énoncé en 3 ; les points 10 et 2 interagissent.

#### Point 11 : Cavitation

Les réseaux de surfaces sont souvent limités en pression, parfois inférieure en point de bulle. C'est donc un mélange diphasique que la pompe de réinjection doit véhiculer.

La cavitation est une forme de corrosion particulièrement violente et rapide et pouvant occasionner d'importants dommages aux pompes (voir Test n°5 de "Etude comparative du comportement des métaux en environnement géothermique" par R. LOMBART).

### I. 2 - PHENOMENES PRESENTS SUR L'ENSEMBLE DU RESEAU

#### \* Activité bactérienne

Depuis près de 4 ans des analyses bactériologiques ont été réalisées par le département Géothermie du B.R.G.M. sur les eaux produites à la fin de chacun des forages dont il a eu la charge. Ces analyses ont révélé dans plus de 90 % des cas la présence de bactéries sulfaco-réductrices bien connues chez les spécialistes en microbiologie pour leur action dans la corrosion des matériaux.

Par ailleurs, des études ponctuelles sur des portions de réseau corrodées prélevées sur diverses installations ont révélé la présence, en grand nombre, de colonies bactériennes sur les zones de corrosion.

Ces études ont été menées en collaboration avec le Pr. RIVIERE de l'I.N.A. et, depuis plus d'un an, avec le Laboratoire de Microbiologie Marine du C.N.R.S. de Marseille dirigé par le Pr. BIANCHI.

Une première partie de l'étude visant :

- \* à effectuer une taxonomie aussi large que possible des bactéries présentes dans les fluides du DOGGER et du TRIAS,

- \* à étudier leur métabolisme ainsi que l'influence des divers facteurs physico-chimiques caractérisant les fluides exploités,

- \* et enfin à rechercher l'origine de ces bactéries,

a été traitée par Mme Sylvie DAUMAS pour l'obtention de son D.E.A. de Microbiologie : "Etude des microflore anaérobies et aérobies isolées de sites géothermiques du Dogger et du Trias de la région parisienne". Université d'Aix - Marseille II.

De plus amples résultats sont parus dans l'ouvrage : "Etude de la corrosion bactérienne en géothermie basse énergie". Rapport final. 09.83.

Le programme présenté au chapitre III du présent document constituera la deuxième étape de ce travail :

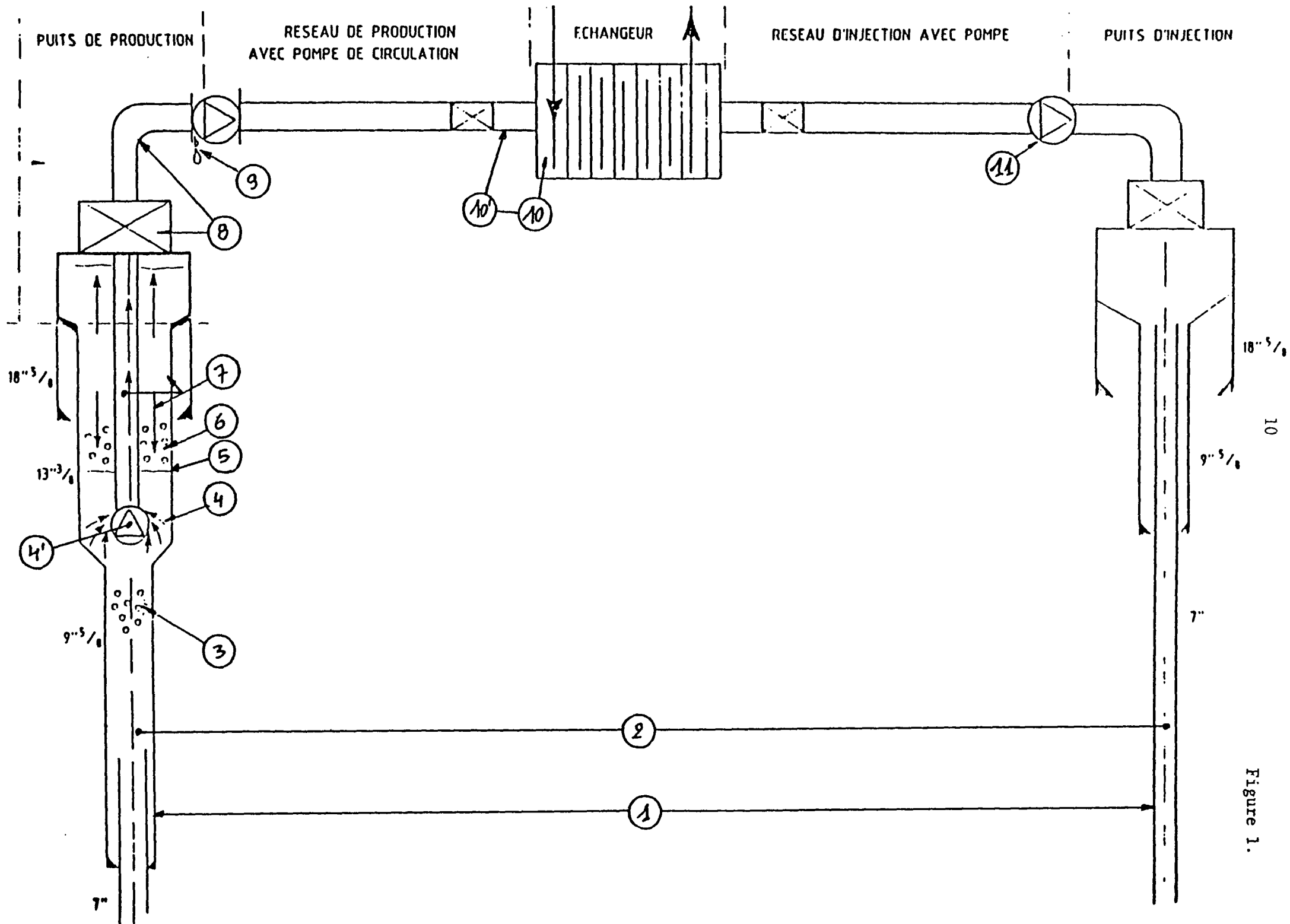


Figure 1.

## II - TRAVAUX DU B.R.G.M. SUR LA CORROSION DES OUVRAGES EN GEOTHERMIE

A - Le B.R.G.M., opérant en tant que maître d'oeuvre de la partie sous-sol des opérations géothermiques, fait systématiquement les études et analyses des éléments majeurs et traces du fluide géothermal, ainsi que des gaz dont il fait procéder à la détermination du point de bulle. Comme nous l'avons vu, il fait également procéder à des analyses bactériologiques, en recherchant particulièrement les ferrobactéries, les sulfato-réductrices et les sulfo-bactéries.

Les résultats, accompagnés des recommandations générales qui en découlent, sont consignés dans le rapport de fin de sondage remis au maître d'ouvrage.

Ce chapitre du rapport afférant au doublet de Melleray, ouvrage qui présente un intérêt particulier à nos yeux puisqu'il sera le lieu du présent programme, est reproduit ici :

### CHIMIE DES EAUX - CORROSION - DEPOTS

#### PARAMETRES A PRENDRE EN COMPTE DANS LES PROBLEMES DE CORROSION ET DE DEPOTS

##### PARAMETRES PHYSIQUES

###### a) La température

La température, par ses variations, est une des causes principales des modifications de la composition chimique des solutions. Ce paramètre sera particulièrement à surveiller à la réinjection. A ce niveau, la température est en effet souvent responsable de la prolifération de bactéries sulfato-réductrices dont l'optimum métabolique se situe entre 25°C et 35°C et dont l'action se manifeste par le percement des tubages et des canalisations métalliques (corrosion par piqûres).

Nous pensons que les bactéries sont introduites dans le circuit primaire par l'intermédiaire des boues de forage contaminées, et qu'elles s'y développent lorsque le milieu devient particulièrement favorable : présence de sulfates, recoins dans les canalisations, etc...

Une des solutions, afin de lutter contre ce phénomène ou d'en retarder les effets, consisterait à "stériliser" le circuit primaire par chloration par exemple ; des contacts sont en cours pour justifier de l'intérêt de ces mesures.

###### b) La pression et le débit

- La pression intervient sur la variation des paramètres physico-chimiques du milieu et sur la quantité de gaz dissous dans l'eau (en relation avec le point de bulle). On fera procéder sur le 2ème puits (Melleray 2) à des analyses des principaux gaz dissous dont l'importance est fondamentale du point de vue de la corrosion (CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S).

En ce qui concerne l'hydrogène sulfureux (H<sub>2</sub>S), dans une analyse détaillée du fluide (eau et gaz) réalisée sur le site aucune trace n'a été

enregistrée, ni sous forme gazeuse ( $\text{H}_2\text{S}$ ) ni sous forme dissoute ( $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{--}$  inférieure à  $10^{-5}$  mole/l).

De telles analyses (teneurs en  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  et  $\text{CO}_2$ ) seront à effectuer périodiquement (environ deux fois par an) car elles ont une incidence directe sur les pressions d'exploitation et sur les paramètres de fonctionnement des pompes.

En outre, ces gaz qui peuvent être soumis, tout au long de leur parcours dans les installations géothermiques primaires, à des phénomènes de dégagement-redissolution liés aux variations de pression, ont une action corrosive importante :

- \* le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) semble directement responsable de la corrosion généralisée des surfaces métalliques par acidification de la solution.

|    | Melun | Villeneuve-La-Garenne | Creil     | Melleray |
|----|-------|-----------------------|-----------|----------|
| pH | 6,9   | 6,7                   | 6,7 à 7,7 | 7,2      |

Sur ce tableau le pH des eaux de Melleray apparaît légèrement supérieur au pH des fluides actuellement exploités sur les trois sites choisis ; cette caractéristique est favorable en regard de la neutralité du fluide.

- Le débit, son action liée à celle de la pression peut consister en la formation de zones de turbulence ou de stagnation au sein des tubages ou des canalisations ; ces phénomènes sont responsables de la corrosion par érosion ou abrasion d'autant plus que le réservoir exploité est gréseux et que des particules sableuses risquent de rester en suspension dans le fluide.

Ces problèmes sont à considérer dans l'élaboration de la morphologie du réseau de surface afin de limiter au maximum la présence de points défavorables (coudes, tès, etc...).

## PARAMETRES CHIMIQUES

### a) La salinité

Les fluides exploités contiennent principalement des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  responsables des phénomènes de corrosion localisée par piqure.

Une comparaison des concentrations moyennes relevées à Melleray (Trias) avec les concentrations connues sur trois sites exploitant le Dogger dans le Bassin Parisien (Melun l'Almont, Villeneuve-la-Garenne, Creil) montre que les eaux de Melleray sont un peu plus agressives du point de vue de la salinité mais que la différence n'est pas significative et que les phénomènes à attendre seront comparables à ceux des autres centrales.

|                                           | Melun       | Villeneuve-la-Garenne | Creil  | Melleray  |
|-------------------------------------------|-------------|-----------------------|--------|-----------|
| Résidu sec (g/l)<br>ou salinité<br>totale | ≅ 15        | ≅ 25                  | ≅ 28,5 | ≅ 38      |
| Na <sup>+</sup> (mg/l)                    | 4 000       | 7 800                 | 8 300  | 11 600    |
| Cl <sup>-</sup> (mg/l)                    | 7 100       | 14 500                | 15 500 | 19 300    |
| Salinité Na Cl                            | 11 100      | 22 300                | 23 800 | 30 900    |
|                                           | D O G G E R |                       |        | T R I A S |

#### b) Les sulfates

Ces éléments majeurs, relativement abondants dans les eaux géothermales, sont utilisés par les bactéries sulfato-réductrices qui en extraient l'oxygène indispensable à leur métabolisme en milieu anaérobie.

L'action des sulfates est donc indirecte dans la corrosion bactérienne par piqûres et nous avons déjà vu comment prendre en compte ce problème afin de s'en prémunir ou, tout au moins, d'en retarder les effets.

Comme précédemment, si nous effectuons une comparaison des concentrations nous pouvons prévoir que si ce phénomène doit se produire, il trouvera un milieu un peu plus favorable à Melleray dans la mesure où les concentrations observées sont de l'ordre du double des concentrations mesurées au Dogger.

|                        | Melun       | Villeneuve-la-Garenne | Creil | Melleray  |
|------------------------|-------------|-----------------------|-------|-----------|
| SO <sub>4</sub> (mg/l) | 680         | 700                   | 810   | 1 840     |
|                        | D O G G E R |                       |       | T R I A S |

#### c) Les sulfures

La concentration en ions S<sup>2-</sup>, élément réducteur, intervient sur le pouvoir oxydant de la solution. Par ailleurs, les sulfures forment avec le fer (assez abondant à Melleray : 36 mg/l, 15 fois plus élevé que dans les eaux du Dogger), des composés très peu solubles, tels que la pyrite, qui peuvent se déposer ou s'assembler en agrégats entraînés par l'eau (phénomènes de corrosion par érosion).

#### d) Les carbonates et bicarbonates

Ces éléments peuvent provoquer l'obstruction des canalisations par précipitation surabondante et avoir des conséquences néfastes jusque sur l'aquifère (colmatage).

Ils appartiennent à l'équilibre carbonique et sont donc régis par des variables telles que la température, la pression totale et la pression partielle en  $\text{CO}_2$ . Cette constatation rend d'autant plus aigüe la nécessité d'effectuer un dosage complet du système carbonate sur le site de Melleray ( $\text{pH}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3$ ...).

Cependant, par comparaison aux concentrations relevées sur les trois sites du Dogger, nous pouvons penser que les eaux de Melleray ne seront pas plus incrustantes que les eaux exploitées à Melun, Villeneuve-la-Garenne ou Creil, et que peu de problèmes sont donc à craindre de ce côté.

|                       | Melun | Villeneuve-la-Garenne | Creil | Melleray      |
|-----------------------|-------|-----------------------|-------|---------------|
| $\text{CO}_3$ (mg/l)  | 0     | 0                     | 0     | 0             |
| $\text{HCO}_3$ (mg/l) | 320   | 410                   | 370   | $\approx 430$ |

#### La silice

Les problèmes d'incrustation liés à cet élément sont maintenant bien connus, notamment dans les champs haute énergie où les teneurs en silice sont très importantes (supérieures à 500 mg/l). Les concentrations des eaux du Dogger et de Melleray sont faibles (40 mg/l environ). Si la silice amorphe n'est pas susceptible de précipiter dans ce cas, d'autres complexes siliceux pourraient apparaître. A Melleray, qui est une eau de réservoir gréseux, il sera donc intéressant de suivre attentivement en surface, l'évolution des teneurs en silice pendant la production.

#### d) Les autres ions

- Les fluorures : ils ont une incidence néfaste sur la durée de vie des échangeurs en titane. Cependant, leur action est sensible pour des concentrations supérieures à 4 mg/l ; ainsi aucun problème n'est à craindre en ce qui concerne la longévité des échangeurs de Melleray, la concentration mesurée étant de 1,4 mg/l ou pour ceux du Dogger (2 mg/l environ).

- Le bore : en ce qui concerne cet élément dont l'action sur les installations est absolument nulle, il est à remarquer, pour mémoire, que les doses admissibles en ce qui concerne les eaux utilisées pour l'irrigation ou l'arrosage des plantes se situent au-dessous de 3,75 mg/l.

En ce qui concerne l'être humain, des doses comprises entre 10 et 20 mg/l sont acceptables journalièrement par un individu adulte, des doses fatales étant comprises entre 5 g/l et 20 g/l pour un enfant et entre 20 g/l et 45 g/l pour un adulte.

Place des eaux de Melleray par rapport aux eaux du Dogger :

|          | Melun  | Villeneuve-la-Garenne | Creil | Melleray |
|----------|--------|-----------------------|-------|----------|
| B (mg/l) | traces | -                     | 10    | 13       |

### Conclusion

La comparaison des différents composants chimiques du Trias à Melleray avec ceux du Dogger dans des exploitations existantes ne permet pas de craindre des problèmes de corrosion ou de dépôts plus aigus.

Cependant, il serait souhaitable de prévoir dès maintenant la mise en place à Melleray d'un programme d'étude et de suivi de l'exploitation du réseau géothermal, de façon à être prêt à intervenir par des moyens efficaces car testés et affinés, sur les problèmes qui pourront se poser.

### COMPOSITION CHIMIQUE (en mole/litre)

#### MELLERAY 1

|                 |                        |                 |
|-----------------|------------------------|-----------------|
|                 | Température .....      | 69,5°           |
|                 | pH .....               | 6,75            |
| <hr/>           |                        |                 |
| CATIONS MAJEURS | Ca .....               | 30,84 $10^{-3}$ |
|                 | Mg .....               | 16,04 $10^{-3}$ |
|                 | Na .....               | 507,8 $10^{-3}$ |
|                 | K .....                | 8,16 $10^{-3}$  |
|                 | Fe .....               | 64,46 $10^{-5}$ |
| <hr/>           |                        |                 |
| ANIONS MAJEURS  | Cl .....               | 544,8 $10^{-3}$ |
|                 | SO <sub>4</sub> .....  | 19,15 $10^{-3}$ |
|                 | F .....                | 7,37 $10^{-5}$  |
|                 | SiO <sub>2</sub> ..... | 63,25 $10^{-5}$ |
| <hr/>           |                        |                 |
| MINEURS         | Li .....               | 210,4 $10^{-5}$ |
|                 | B .....                | 1,20 $10^{-3}$  |
|                 | Rb .....               | 1,87 $10^{-5}$  |
|                 | Sr .....               | 50,33 $10^{-5}$ |
| <hr/>           |                        |                 |

BUREAU DE RECHERCHES GEOLOGIQUES ET MINIERES  
SERVICE GEOLOGIQUE NATIONAL

Département : M.G.A.  
Service : ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES  
N/Réf. : M. 6035/Hyc ; 1809

Demandeur : M. YUNDT  
V/Réf. : D.E. 60/YP 120  
Provenance : MELLERAY

RESULTATS D'ETUDES

| <u>N° Ech. :</u> | <u>ohm/cm à 20°</u> | <u>Résidu sec (mg/l)</u> |
|------------------|---------------------|--------------------------|
| 0 - 45           | 69                  | 38460                    |

| <u>N° Ech. :</u> | <u>Ca (mg/l)</u> | <u>Mg (mg/l)</u> | <u>Na (mg/l)</u> | <u>K (mg/l)</u> |
|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|
| 0 - 45           | 1236             | 390              | 11680            | 319             |

| <u>N°Ech. :</u> | <u>Cl<sup>-</sup> (mg/l)</u> | <u>SO<sub>4</sub><sup>=</sup> (mg/l)</u> |
|-----------------|------------------------------|------------------------------------------|
| 0 - 45          | 19312                        | 1840                                     |

| <u>N°Ech. :</u> | <u>B (mg/l)</u> | <u>F (mg/l)</u> |
|-----------------|-----------------|-----------------|
| 0 - 45          | 13              | 1,4             |

| <u>N° Ech. :</u> | <u>SiO<sub>2</sub> (mg/l)</u> | <u>Li (mg/l)</u> | <u>Rb (mg/l)</u> | <u>Sr (mg/l)</u> |
|------------------|-------------------------------|------------------|------------------|------------------|
| 0 - 45           | 38                            | 14,6             | 1,6              | 44,1             |

| <u>N° Ech. :</u> | <u>Cu (mg/l)</u> | <u>Fe (mg/l)</u> |
|------------------|------------------|------------------|
| 0 - 45           | ≤ 0,01           | 36,0             |

*B - BIBLIOGRAPHIE - B.R.G.M.*

- GTH.R 65 ASSIE M. - Données sur la géochimie appliquée à la géothermie : applications des géothermomètres aux eaux salines obtenues dans les forages en production. - B.R.G.M. ; Orléans, (s.d.) - 70 p.
- GTH.R. 118 ASSIE M. (1982) - Inventaire hydrogéochimique du réservoir du Dogger : Synthèse des résultats d'analyses réalisées sur les forages géothermiques et pétroliers : premières conclusions. - Orléans : B.R.G.M., - 41 p., cartes.
- BOURGEOIS M. (1976) - La corrosion et l'incrustation dans les forages d'eau (choix de l'équipement adopté). Rapport 76 SGN 379 AME - B.R.G.M.
- B.R.G.M. 15 DESPLAN A. - Les réactions géochimiques lors de l'exploitation d'un doublet géothermique : situation théorique et expérimentale. - (Orléans) : B.R.G.M., 1979. - 150 p. (Thèse : sédimentologie et géochimie des roches sédimentaires : Paris XI : 1979).
- GOYENECHÉ O. (1979) - Bilan d'exploitation de trois réalisations françaises en Géothermie Basse Enthalpie - La corrosion - les dépôts. Rapport 79 SGN 785 GTH - B.R.G.M.
- GOYENECHÉ O. (1980) - Programme d'étude des relations "Installations géothermiques - Eau géothermale - Réservoir". En géothermie basse énergie. Rapport 80 SGN 028 GTH - B.R.G.M.
- GOYENECHÉ O., LONGIN G., Mme CECILE B., KAUFFMANN M. (1980) - Remplacement du réseau de surface du circuit primaire de l'installation géothermique de Villeneuve-la-Garenne - Conception et réalisation B.R.G.M. - U.E.R. d'Orléans (Laboratoire de Chimie des Solides)
- GOYENECHÉ O., LONGIN G. (1981) - Remplacement de la colonne et de la pompe de production du puits GCR4 (Shell) de l'exploitation géothermique de Creil. Etude des problèmes de corrosion. Rapport 81 SGN 558 GTH - B.R.G.M.
- GREFFARD J. (1980) - Equilibres carboniques et corrosion. Rapport M.G.A. B.R.G.M.
- KAUFFMANN M. (1982) - Etude de la corrosion d'un coude de tuyauterie provenant de l'exploitation géothermique de Melun. U.E.R. d'Orléans - Laboratoire de Chimie des Solides.
- LE MENN D. (1983) - "Etude bibliographique de la corrosion bactérienne". Rapport 83 SGN 783 GTH - B.R.G.M.
- LOMBART R. (1983) - Etude comparative du comportement des métaux en environnement géothermique. Rapport B.R.G.M.

- LOPOUKHINE M., CLOT A, BAUDOIN Ch. (1977) - Mesures de température et de corrosion dans les puits géothermiques de Melun. Rapport 77 SGN 286 GTH - B.R.G.M.
- LOPOUKHINE M. - Etude des problèmes de production et de corrosion posés par l'exploitation géothermique de Melun (Seine-et-Marne). Rapport 77 SGN 656 GTH.

### III - PROGRAMME DE L'I.M.R.G.

#### III.1 - OBJECTIFS

##### A) ETENDUE

Le fluide géothermal issu de la formation géologique du TRIAS est particulièrement chargé en chlorures et en sulfates, contient une flore microbienne spécifique et dense, et présente des problèmes d'injection qui pourraient être en partie expliquées par les phénomènes qui seront étudiés dans ce programme. Autant de raisons pour faire de Melleray le site choisi pour une telle étude.

Nous avons vu l'importance du phénomène dynamique dans certaines formes de corrosion.

Nous avons vu également l'intérêt pour certains points sensibles de trouver rapidement des matériaux alternatifs de remplacement ou mieux adaptés.

Cependant, en limitant notre première étude à la corrosion statique des dix matériaux en place sur l'installation de Melleray, nous avons déjà plus de 1 300 échantillons à traiter.

Cette étude devra donc être considérée comme une étape préliminaire nécessaire.

##### B) OBJECTIFS GENERAUX

###### 1) Aspect électro-chimique

a) Mesure de courant de corrosion afin d'établir le tracé des courbes de polarisation des différents matériaux dans le milieu géothermique. En déduire le comportement de chaque matériau aux différentes formes de corrosion :

- \* corrosion généralisée : potentiel de corrosion et I critique,
- \* corrosion par piquûre : mesure de potentiel de piquûration,
- \* corrosion caverneuse : mesure de pH de dépassement.

Etablir un classement des matériaux pour les différentes formes de corrosion.

b) Mesure des potentiels de dissolution de chaque métal ou alliage dans le milieu.

###### 2) Aspect métallurgique

###### Influence :

- des teneurs en éléments d'addition sur des métaux proches (cas des fontes Ni-Résist type 1 et type D2),
- des structures cristallines sur des métaux proches (structures graphitiques lamellaires et sphéroïdales des fontes Ni-Résist type 1 et D2 respectivement par exemple),
- de la mise en oeuvre préalable (élaboration, traitements, etc...),

- des états de surface (cas du K55 présenté en fini industriel, usiné, grenaillé, par exemple),
- des soudures et des zones affectées par la chaleur (fabrication préférentielle de carbures de chrome aux joints de grain de l'austénitique AISI 316, et sa corrosion intergranulaire, par exemple),
- des revêtements, selon la nature du support, son état de surface, la nature du revêtement, son état de surface, son mode d'application, les contraintes soumises à l'ensemble. Etat des caractéristiques mécaniques après exposition et vieillissement (cas des résines époxydes).

### 3) Aspect bactériologique

- Cinétique des bactéries selon la composition du support, son état de surface, ses sollicitations, son exposition, la durée d'exposition, les dépôts incrustés.
- Influence sur l'élaboration des sulfures, associables en particulier à Fe et Ni.
- Effet direct sur la dépolarisation.

### 4) Aspect géochimique

- Cinétique des dépôts en fonction du temps d'exposition, la composition du support, son état de surface, des sollicitations, des colonies de bactéries actives sur le support ou dans les dépôts prélevés. Etudes des phases successives, de leur mutation, etc...

## III.2 - METHODOLOGIE

### A) TEST IN SITU

Nous pouvons constater la complexité du fluide géothermal. Les nombreux éléments dissous en présence, les gaz, la pression et la température, lui confèrent des caractéristiques chimiques très précises ; par suite, toute modification de l'un de ces paramètres entraîne une modification du fluide d'origine, selon des lois de thermodynamique qui, quoique précises, n'en sont pas moins difficiles à utiliser pour extrapoler des essais en laboratoire sur fluide reconstitué.

Aussi, l'essentiel des tests seront faits en dérivation d'une installation géothermale en fonctionnement.

### B) DESCRIPTION DU PILOTE DE CORROSION

#### NOMENCLATURE

- |   |                                                                                                                                                         |
|---|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 | Pompe volumétrique à débit variable 2 à 24 m <sup>3</sup> /h - pression maximale de refoulement de 6 bars.                                              |
| 2 | Arrivée de l'eau géothermale en dérivation du circuit principal - DN100 - Vanne manuelle.                                                               |
| 3 | Conteneurs en polyester massif. Pression d'épreuve 12 bars - $\phi$ 600 intérieur. 1 entrée et 1 sortie DN100 - 8 piquages DN50 - 1 hublot pyrex DN100. |

- 4        Sonde pressurisable 0.10 bars - P.V.D.F. pour suivi continu de pH. Transmetteur 4.20 mA sur échelle 0.14.
- 5        Préfiltre à cartouches polypropylène 3  $\mu$ m. Pression d'épreuve : 15 bars.
- 6        Sonde pressurisable 0.10 bars. P.V.D.F. pour suivi continu du potentiel Redox.  
Transmetteur 4.20 mA.
- 7        Filtre à membranes polycarbonates 0,2  $\mu$ m.
- 8        Vanne d'isolement 2" à boisseau sphérique.
- 9        Manomètre numérique 0-20 bars à jauges 350  $\Omega$ .  
Sortie analogique 0.2 V.
- 10       Sonde platine 100  $\Omega$  à 0°C. Transmetteur 4.20 mA. Alimentation 24 V continu.
- 11       Soupape tarée 10 bars à échappement canalisé.
- 12       Détecteur de passage de fluide à contact inverseur.
- 13       Sonde pressurisable 0.10 bars. P.V.D.F. pour suivi en continu des sulfures.  
Transmetteur 4.20 mA.
- 14       Sortie de l'eau géothermale. Retour en circuit principal. DN 100. Vanne manuelle.
- 15       Manomètre numérique 0.20 bars à jauges 350  $\Omega$ .  
Sortie analogique 0.2 V.
- 16       Coupleur rapide pour prélèvement. Pression 20 bars.  
Clapet auto étanche.
- 17       Tube flexible DN 100.
- 18       . Conteneur contenant huit plateaux supportant dix nuances sous cinq sollicitations différentes pour examen des corrosions : généralisée, piqûres, caverne, tension, contrainte, effet des bactéries sulfato-réductrices.  
  . Huit prélèvements, par plateau :  
  15 jours, un mois, deux mois, 4 mois, 6 mois, 8 mois, 10 mois, un an.  
  . Ce conteneur sera exempt de bactéries par filtration à 0,2  $\mu$ m. L'évolution différentielle avec le conteneur 21 sera observée :  
  
  - en continu par évolution des sulfures,  
  - par examen physique des échantillons à chaque stade de prélèvement.
- 19       Sonde de mesure de taux de corrosion par méthode de suivi continu de courbe de polarisation.

- . 3 sondes ayant chacune une géométrie différente :
  - électrodes saillantes,
  - électrodes tangentes,
  - électrodes cylindriques.

. Chaque sonde contient trois électrodes :

- électrode de travail,
- électrode de référence,
- électrode déversoir.

. Sortie analogique 0.2 V.

- 20 . Conteneur contenant huit plateaux supportant une nuance d'acier au carbone sous cinq sollicitations différentes pour examen des corrosions : généralisée, piqure, caverne, tension, contrainte, effet des bactéries sulfato-réductrice.

. Huit prélèvements par plateaux, simultanés à la référence 18.

. Ce conteneur aura pour objet de vérifier l'intégrité des valeurs recueillies sur les autres tests : l'interaction possible de l'hydrolyse de matériaux à potentiel Redox très différents dans un fluide conducteur renouvelé.

. Il aura par ailleurs pour fonction de quantifier, par examens physiques, les mesures électro-chimiques données par les sondes 19. La cinétique des attaques, des dépôts et des populations bactériennes pourra se corrélérer à la courbe relevée.

Ceci pourra permettre la modélisation de ces phénomènes dans le casing de production, et autorisera l'emploi aveugle ultérieur de ces sondes pour une durée d'un an pour suivre l'état des puits.

- 21 . Conteneur contenant huit plateaux supportant dix nuances sous cinq sollicitations différentes pour examen des corrosions. (idem 18).

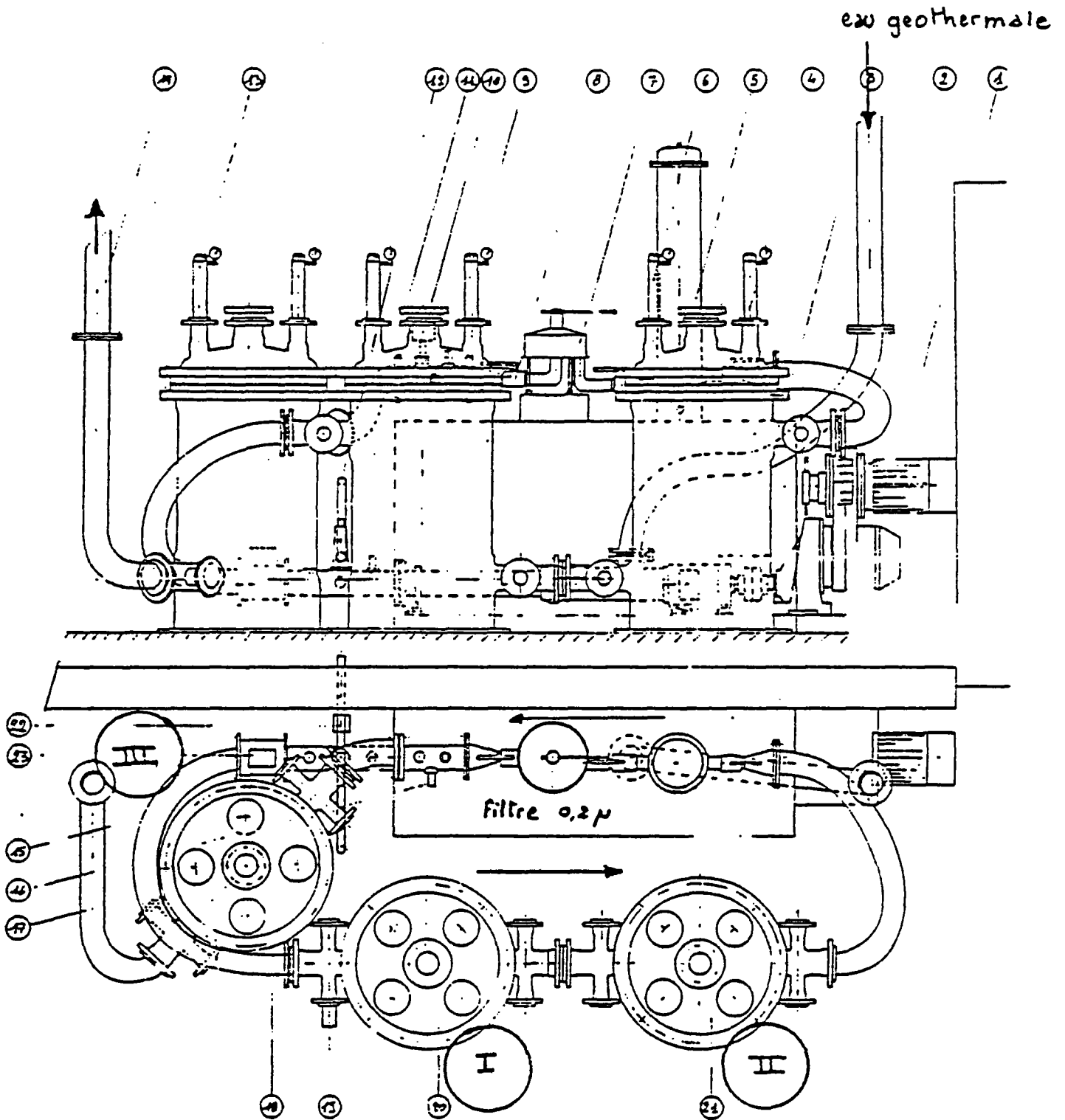
. Huit prélèvements par plateau (idem 18).

. Ce conteneur contiendra dans son fluide les populations actives de bactéries. L'évolution différentielle avec le conteneur (18) sera observée :

- en continu par évolution des sulfures,
- par examen physique des échantillons à chaque stade de prélèvement.

- 23 Débitmètre électro-magnétique + transmetteur 4.20 mA + compteur totaliseur + compteur rebours.

## PLAN D'ENSEMBLE



## UNITE DE COMMANDE ET D'ACQUISITION DE DONNEES

ooo

1 - PILOTAGE

Ordinateur Hewlett-Packard HP 85-B.

- 32 Koctets mémoire vive,
- 32 Koctets mémoire disque électronique,
- Rom mémoire de masse,
- interface HPIB,
- Logiciel 2 niveaux.

2 - UNITE D'ACQUISITION ET DE CONTROLE

1) Module voltmètre numérique à 5 1/2 chiffres.

- . sensibilité : 1  $\mu$  V
- . peut mesurer jusqu'à 119,999 V

- Horloge temps réel
- Alimentation = 220 V - 50 Hz

2) - Module multiplexeur 20 voies à relais

I max en entrée : 50 mA  
 P max en entrée : 1 VA  
 U max en entrée : 170 V crête

Il permet de suivre en séquence :

\* en 4-20 mA :

- 2 débitmètres,
- 2 sondes platine 100  $\Omega$  à 0°C,
- 3 sondes eH,
- 3 sondes pH.

\* en 0-2 V :

- 3 mamomètres à jauge de contrainte 350  $\Omega$ ,
- 3 sondes corrosion.

Soit 16 voies en continu.

3) Module 8 voies à relais de puissance :

- Commutations : de tension : 252 V effectifs,  
 de courant : 2 A

Cette carte permettra l'arrêt de la pompe volumétrique lorsque la

p entre amont et aval de la batterie de filtres sera supérieure à une valeur donnée et/ou (montage série) lorsque la pression du réseau aval de la pompe et amont du premier filtre sera supérieure à 10 bars.

. Une soupape mécanique agira en cas de défaillance électrique ou électronique.

### C) PRECISIONS

1) Nature des matériaux utilisés pour la construction du pilote :

Il était nécessaire de trouver des matériaux inertes (isolant électrique, insensible à la corrosion, résistant à la chimie du fluide, résistant à une pression de 10 bars à la température du gisement : 73°C) et inoffensif à l'égard des bactéries.

Le polyester, pour les conteneurs, et le P.V.C. surchloré, pour les plateaux, ont été choisis. Ils ont satisfait aux tests.

#### 2) Seuil de filtration

Le diamètre des bactéries varie de 0,2 à 0,5  $\mu$ , leur longueur de 1 à 50  $\mu$ .

On a donc opté pour une batterie de filtration comprenant :

- un filtre à cartouches en polypropylène dont le seuil strict est 3  $\mu$ . Elles devront arrêter l'essentiel des particules. Elles seront remplacées lorsqu'il y aura début de colmatage,
- un filtre à membranes en polycarbonate dont le seuil strict est 0,2  $\mu$ . Elles devront arrêter toutes les bactéries présentes dans le fluide.

Chaque filtre peut être isolé par des vannes et sera stérilisé à chaque intervention.

#### 3) Périodicité des prélèvements

- La cinétique, très rapide au départ, des phénomènes étudiés, a fait opter pour une périodicité accélérée en début de test.

Un examen physique à court délai, corrélé avec les courbes de polarisation données par les sondes mises en place sur le premier container, permettra de déceler le rôle du premier dépôt, souvent primordial, des bactéries initiateurs de l'attaque ou celles qui, en symbiose, favorisent l'activité ultérieure des bactéries agissant en corrosion.

- La durée, assez importante, est nécessaire dans la mesure où on a choisi de ne pas provoquer les phénomènes ; en particulier la corrosion caverneuse demande des périodes d'incubation parfois longues.

Un parallèle pourra être fait avec certaines manipulations électrochimiques faites en laboratoire, avec courants imposés.

### D) MATERIAUX TESTES

I - MATERIAUX EXISTANTS SUR LE SITE DE MELLERAY1) K55

C'est la nuance, conforme aux normes A.P.I. pour ses caractéristiques mécaniques, qui est employée à Melleray pour les casings et tubings, fournis par la Société VALLOUREC.

## \* Classification structurale :

Il s'agit d'un acier doux à structure essentiellement ferritique (phase  $\alpha$ ), la phase perlitique étant réduite à des îlots intergranulaires.

## \* Composition chimique :

| Nuances | C    | Mn   | Si   | P     | S     | Cr   | Mo   | Ni    |
|---------|------|------|------|-------|-------|------|------|-------|
| K 55    | 0,35 | 1,24 | 0,34 | 0,012 | 0,004 | 0,15 | 0,02 | 0,085 |

## \* Caractéristiques mécaniques et chimiques :

| NUANCE - GRADE          |       |                |     | K - 55 |
|-------------------------|-------|----------------|-----|--------|
| Charge de rupture       |       | hbar           |     | 65,5   |
|                         | Min   | psi            |     | 95,000 |
| Tensile Strength        |       | hbar           |     | 37,9   |
|                         | Min   | psi            |     | 55,000 |
| Limite elastique        |       | hbar           |     | 55,1   |
| Yield strength          |       | Max            | psi | 80,000 |
| Allongement sur barette | (Min) | ISO            |     |        |
|                         |       | 5,65           | s % | 14,5   |
| Elongation on strip     |       | API %          |     |        |
| Specimen                | (Min) | 2 in.          |     | 19,5   |
|                         |       | A-0,75 sq. in. |     |        |
| Soufre                  |       | Max            | %   | 0,060  |
| Sulfur                  |       |                |     |        |
| Phosphore               |       | Max            | %   | 0,040  |
| Phosphorus              |       |                |     |        |

## 2) AISI 316 (Z2 CND 17.12 AFNOR)

Cette classe d'acier est rencontrée principalement à deux endroits, dans l'installation géothermique :

a) AISI 316 L, dans les crépines de production et de réinjection, ainsi que dans les organes de pompes.

\* Classification structurale

C'est un acier allié austénitique dont la structure  $\gamma$  est obtenue par trempe.

\* Composition chimique

| C %    | Mn % | Si % | Cr %       | Ni %    | Mo %    | Fe    |
|--------|------|------|------------|---------|---------|-------|
| < 0,03 | 2    | 1    | 16,5. 18,5 | 11 - 14 | 2 - 2,5 | Solde |

\* Propriétés physiques

I Masse spécifique : 7950 kg/m<sup>3</sup>

II R 0,02 > 19,5 daN/mm<sup>2</sup>

III R > 49 daN/mm<sup>2</sup>

IV A % > 45 %

V KCU > 12 DaJ/cm<sup>2</sup>

VI Conductibilité calorifique : 15,1 W m/m<sup>2</sup>°C à 100°C

VII Coefficient de dilatation :  $17,3 \times 10^{-6}$  de 20 à 200°C

VIII Résistivité : 0,74  $\mu \Omega$ /m à 20°C

IX Soudabilité : bonne

X Traitement : hyper trempe à l'air ou l'eau après chauffe à 1 000 °C.

## 3) MONEL K 500

Cet alliage base nickel est utilisé principalement comme arbre d'entraînement des hydrauliques de pompe.

\* Classification structurale

Alliage austénitique à durcissement structural, en phase  $\gamma$  obtenue par revenu.

\* Composition chimique :

| DESIGNATION | C     | Si   | Cu   | Fe   | Mn   | Ti  | Al   | Ni   | S     |
|-------------|-------|------|------|------|------|-----|------|------|-------|
| MONEL K 500 | 0,115 | 0,17 | 30,2 | 0,66 | 0,63 | 0,5 | 2,95 | 64,5 | 0,006 |

\* Propriétés physiques :

R.O,2 : 31,9 DaN/mm<sup>2</sup>

R : 63,7 daN:mm<sup>2</sup>

A % : 44

HB : 285 après traitement de vieillissement 16 h à 580/595°C

#### 4) Fonte NI-RESIST TYPE 1

Cette fonte est utilisée dans les impulseurs et diffuseurs des hydrauliques de pompe.

\* Classification structurale

Fonte à graphite lamellaire.

\* Composition chimique

|                                                | C    | Mn  | Si  | Cr  | Ni | Cu | S      | P    |
|------------------------------------------------|------|-----|-----|-----|----|----|--------|------|
| NI RESIST<br>N°1<br>(à graphite<br>lamellaire) | 2,80 | 0,8 | 2,7 | 1,5 | 15 | 6  | < 0,01 | 0,03 |

## \* Propriétés physiques

|                                                                                    | TYPE 1                                |
|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|
| Charge de rupture à la traction (kg/mm <sup>2</sup> )                              | 17,5 - 21                             |
| Charge de rupture à la compression (kg/mm <sup>2</sup> )                           | 70 - 83,5                             |
| Résistance à la torsion (kg/mm <sup>2</sup> )                                      | 24,5 - 28                             |
| Module de torsion (kg/mm <sup>2</sup> )                                            | 3 150                                 |
| Module d'élasticité déterminé à 25 % de la charge de rupture (kg/mm <sup>2</sup> ) | 8 400 - 9 800                         |
| Charge de début de déformation permanente (kg/mm <sup>2</sup> )                    | 2,1                                   |
| Essai de flexion statique :                                                        |                                       |
| Charge de rupture (kg)                                                             | 910 - 1 000                           |
| Flèche de rupture (mm)                                                             | 7,6 - 15,2                            |
| Capacité d'amortissement des vibrations                                            | Bonne                                 |
| Limite d'endurance (kg/mm <sup>2</sup> )                                           | 8,4                                   |
| Dureté Brinell                                                                     | 130 - 170                             |
| Travail de rupture à l'essai de choc (1) (kgf/m)                                   | 13,8                                  |
| Densité                                                                            | 7,3                                   |
| Coefficient dilatation entre 20 et 200°C                                           | $19,3 \times 10^{-6}$                 |
| Conductibilité thermique                                                           | 0,095 cal/m <sup>3</sup> /s/°C        |
| Résistivité électrique                                                             | 140 pu $\Omega/\text{cm}^2/\text{cm}$ |
| Magnétisme                                                                         | Non magnétique                        |

5) CUPROALUMINIUM

Cet alliage base cuivre est utilisé dans les pompes.

## \* Classification structurale

Structure polyphasée  $\alpha + \beta$ .

## \* Composition chimique

| Al    | Zn   | Ni   | Fe  | Si   | Mn   | Sn   | Pb   | Solde |
|-------|------|------|-----|------|------|------|------|-------|
| 10,14 | 0,08 | 4,74 | 4,2 | 0,08 | 1,22 | 0,01 | 0,02 | Cu    |

## \* Propriétés physiques

|                |                                   |
|----------------|-----------------------------------|
| R              | : 70,1 à 71,9 daN/mm <sup>2</sup> |
| R 0,002        | : 33,6 à 37,3 daN/mm <sup>2</sup> |
| A %            | : 18                              |
| KCU            | : 2,64 mdaN:cm <sup>2</sup>       |
| H <sub>B</sub> | : 206                             |

6) TITANE

Ce métal est employé dans les échangeurs thermiques à plaques.

## \* Composition chimique

| Teneurs en % |      |                |                |      |      |       |
|--------------|------|----------------|----------------|------|------|-------|
|              | C    | N <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> | Fe   | Si   | Ti    |
| T35          | 0,08 | 0,05           | 0,015          | 0,12 | 0,04 | Solde |

## \* Caractéristiques physiques

|                                                                            | T 35                     |
|----------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| Limite élastique à 0,2 %                                                   | ≤ 0,90 R                 |
| E kg/mm <sup>2</sup>                                                       |                          |
| Résistance à la rupture                                                    | ≤ 45                     |
| R kg/mm <sup>2</sup>                                                       |                          |
| A % sur tôle                                                               | ≥ 30                     |
| Pliage à 180°                                                              | 1,5 e                    |
| rayon minimum                                                              |                          |
| Densité : g/cm <sup>3</sup>                                                | 4,50                     |
| Point de fusion : °C                                                       | 1 670                    |
| Point d'ébullition : °C                                                    | 3 535                    |
| Chaleur spécifique : à 15°C : cal g/°C                                     | 0,125                    |
| Chaleur de fusion : kcal/mole                                              | 5                        |
| Coefficient de conductibilité thermique : cal<br>cm/cm <sup>2</sup> sec °C | 0,04                     |
| Coefficient de dilatation linéaire à 25°C : par °C                         | 8,5 x 10 <sup>-6</sup>   |
| Résistivité à 20°C : en microhm. cm                                        | 50                       |
| Susceptibilité magnétique : CGS                                            | + 3,2 x 10 <sup>-6</sup> |
| Module d'élasticité : kg/mm <sup>2</sup>                                   | 10 800                   |
| Section de capture vis-à-vis des neutrons thermiques :                     |                          |
| barns/atome                                                                | 5,6                      |
| Numéro atomique                                                            | 22                       |
| Masse atomique                                                             | 47,90                    |
| Température de la transformation allotropique : °C                         | 882                      |
| Chaleur de transformation : cal/mole                                       | 768                      |
| Paramètres du réseau en A : Alpha hexagonal compact                        | a = 2,9504<br>c = 4,6830 |
| Bêta à 900 °C cubique centré                                               | a = 3,3065               |

## 7) REVETEMENT NICKEL CHIMIQUE SELON PROCEDE KANIGEN

Ce revêtement est systématique dorénavant sur les vannes et éléments de tête de puits. Une couche de 100  $\mu$  est appliquée sur une structure de mise en oeuvre en acier doux.

Assuré par la Société Studler, de la Compagnie Française des Traitements de Surface, ce procédé consiste en la réduction d'un sel de nickel catalysé par un hypophosphite de sodium en milieu aqueux provoquant le dépôt d'un alliage de phosphore-nickel.

Cette structure est modifiée par un traitement thermique, d'une heure à 400°C qui diffuse le nickel dans le métal de base et lui confère une dureté superficielle optimale.

8) A.P.I. 52

Cet acier, correspondant au K55 vu précédemment, est utilisé en surface.

Alors que le K55 n'est pas (ou difficilement) soudable, le X52, tout en étant proche chimiquement, l'est.

Il sera donc testé, en complément du K55, en sollicitation "corrosion sous tension", les éprouvettes fournies par Vallourec ayant été soudées en leur milieu et directement prélevées sur un tube.

## \* Caractéristiques des tubes

- Acier : A.P.I. 52.
- Diamètre : 323 mm.
- Epaisseur : 15,88 mm.

## \* Composition chimique

| C     | Si    | Mn    | P     | S     | Cu    | Cr    | Mo    | Ni    | V     |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0,100 | 0,208 | 0,970 | 0,010 | 0,002 | 0,019 | 0,020 | 0,002 | 0,002 | 0,051 |

## \* Caractéristiques mécaniques

- Trempé eau et revenu.
- Rp 0,2 : 457 MPa.
- Rm : 543 MPa.
- A % : 42 (mesuré sur 2").

## \* Conditions de soudage

- Electrodes : enrobage cellulosique SHIELD ARC NYP de chez LINCOLN.

- Rp 0,2 : 444 - 531 MPa.
- Rm : 483 - 579 MPa.
- A % : 22 - 23 (mesuré sur 5 d).

- Paramètres de soudage

Chanfrein : 30°  
 Talon : 1,5 mm  
 Ecartement : 2 mm

1ère passe :

Electrode  $\phi$  4 mm.  
 Polarité directe.  
 Energie moyenne 7,2 Kjoules/cm.

Remplissage

Electrode  $\phi$  4 et 5 mm.  
 Energie moyenne 12 Kjoules/cm.

## II - MATERIAUX TESTES, EN SOLUTION ALTERNATIVE

### 1) K 70 REVETU RESINE EPOXYDIQUE

- Application sous forme liquide. Des incidents rencontrés sur les tubings et casings nous imposent de faire des propositions nouvelles pour satisfaire à la fois aux caractéristiques mécaniques nécessaires et à garantir les installations sous-sol de la corrosion. Parmi plusieurs solutions se trouve celle d'un acier au carbone revêtu d'une résine.

\* Composition de l'acier au carbone : EK 70

| C    | Mn   | Si  | P     | S     | Cr    | Mo    | Ni   |
|------|------|-----|-------|-------|-------|-------|------|
| 0,27 | 1,23 | 0,3 | 0,014 | 0,005 | 0,017 | 0,002 | 0,04 |

\* Caractéristiques mécaniques

Rp : 627 MPa  
 Rm : 769 MPa  
 A % : 19

### 2) FONTE NI-RESIST TYPE D2

Cette fonte, de par la structure originale de son graphite, a des caractéristiques très supérieures à la fonte Ni - Résist type 1 installée à Melleray. Ce matériau, proposé par la Société GUINARD, sera testé in-situ et son comportement sera particulièrement corrélé à celui du type 1.

\* Classification structurale

Forte à graphite sphéroïdal.

## \* Composition chimique

|                                            | C    | Mn   | Si   | Cr  | Ni   | Mg    | S      | P    |
|--------------------------------------------|------|------|------|-----|------|-------|--------|------|
| NI RESIST D2<br>(à graphite<br>sphéroïdal) | 2,75 | 0,85 | 2,85 | 1,5 | 19,7 | 0,035 | < 0,01 | 0,03 |

Cette fonte est chimiquement proche de la type 1. Les différences sont : + 5 % de Ni  
pas de Cu

L'influence de ces éléments pourra être mise en évidence.

## \* Propriétés physiques

|                                                                                      | Type D2                 |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| Charge de rupture à la traction (kg/mm <sup>2</sup> )                                | 37,8 - 47,2             |
| Limite élastique à 0,2 % (kg/mm <sup>2</sup> )                                       | 22 - 25                 |
| Allongement sur 50 mm (%)                                                            | 8 - 20                  |
| Module d'élasticité (kg/mm <sup>2</sup> )                                            | 11 600 - 13 000         |
| Dureté Brinell                                                                       | 140 - 200               |
| Travail de rupture au choc (Charpy avec entaille<br>en V) température ambiante (kgm) | 1,65                    |
| Densité                                                                              | 7,41                    |
| Point de fusion (°C)                                                                 | 1 250                   |
| Dilatation thermique (20°C - 200°C)                                                  | 18,7 x 10 <sup>-6</sup> |
| Conductibilité (cal/cm s°C)                                                          | 0,032                   |
| Résistivité électrique (μ Ω cm)                                                      | 102                     |
| Magnétisme                                                                           | Non magnétique          |
| Perméabilité magnétique<br>H = 300 à la température ambiante                         | 1,02 - 1,04             |

3) ACIER DOUX REVETU DE RESINE EPOXYDE

\* Application par pistolet à charge électro-statique.

Cet essai, placé en annexe au programme de base, sera fait en liaison avec la société RESICOAT, sur des éléments fonctionnels du pilote. Ces raccords (brides et jonctions) seront examinés par essai destructif après l'année de fonctionnement du pilote.

Ceci permettra de faire un parallèle avec les essais des résines appliquées sur K 70, selon leur formulation, leur épaisseur, leurs caractéristiques physiques et leur mode d'application.

La présentation du produit faite par la Société RESICOAT est donnée comme suit :

Poudre type 500 601

- Base : EPOXY
- Couleur : vert olive
- Brillance 60 degrés : CA. 50 0/0

Mise en oeuvre : grenaillage du support SA 2,5

- Suivant le cas application d'un primer
- Préchauffage du support à 180 degrés C
- Application de la poudre par pistolet-électrostatique
- Cuisson de la poudre :

Fourchette de cuisson : 180 degrés C à 220 degrés C de 40 mn à 20 mn.

Choc DDIN 30671 : inférieur à 10 NM

Pliage DIN 30671 : inférieur à 4 0/0

Disbonding test DIN 30671 : inférieur à 1 MM

|          |        |      |     |           |                |                      |
|----------|--------|------|-----|-----------|----------------|----------------------|
| Stockage | 100 H  | 10,2 | 150 | degrees C |                | RAS                  |
| "        | "      | 4,5  | "   |           |                | RAS                  |
| "        | 20 H   |      | 130 | "         | , 180 bars     | kerosin + CO2 RAS    |
| "        | 20 H   |      | 130 | "         | "              | 3 0/0 Nacl + H2O RAS |
| "        | 1000 H |      | 100 | "         | H2O            | RAS                  |
| "        | 6 mois |      | 90  | "         | H2O + blessure | RAS                  |

Contrôle d'application : mesure au DSC

Pas de TG mesurable jusqu'à 180 degrés C

Certificat immunité bactériologique selon KTW et DVGM

E) SOLLICITATIONS

La planche 3 nous présente les dimensions de l'ensemble des matériaux, selon les sollicitations auxquelles les échantillons seront exposés.

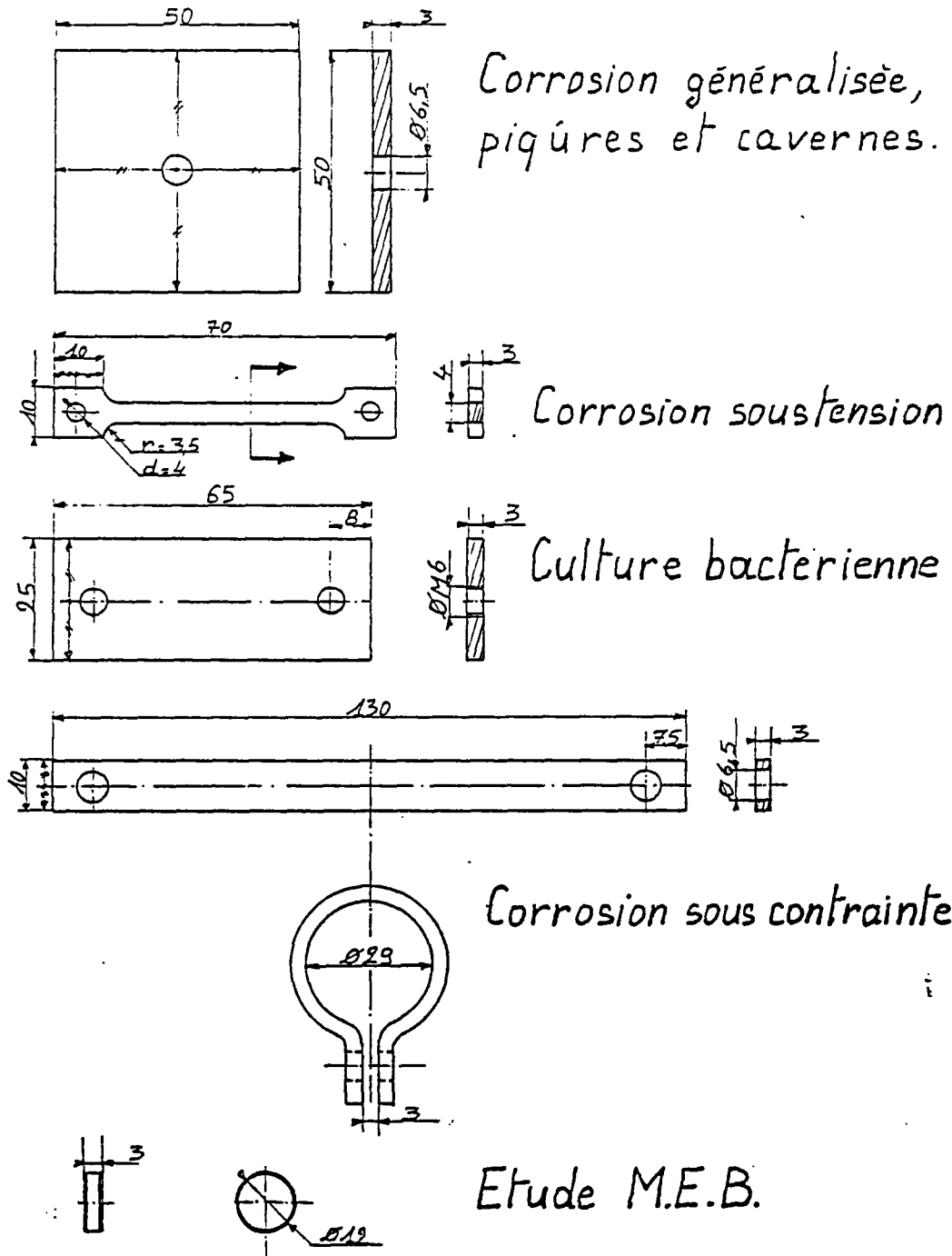
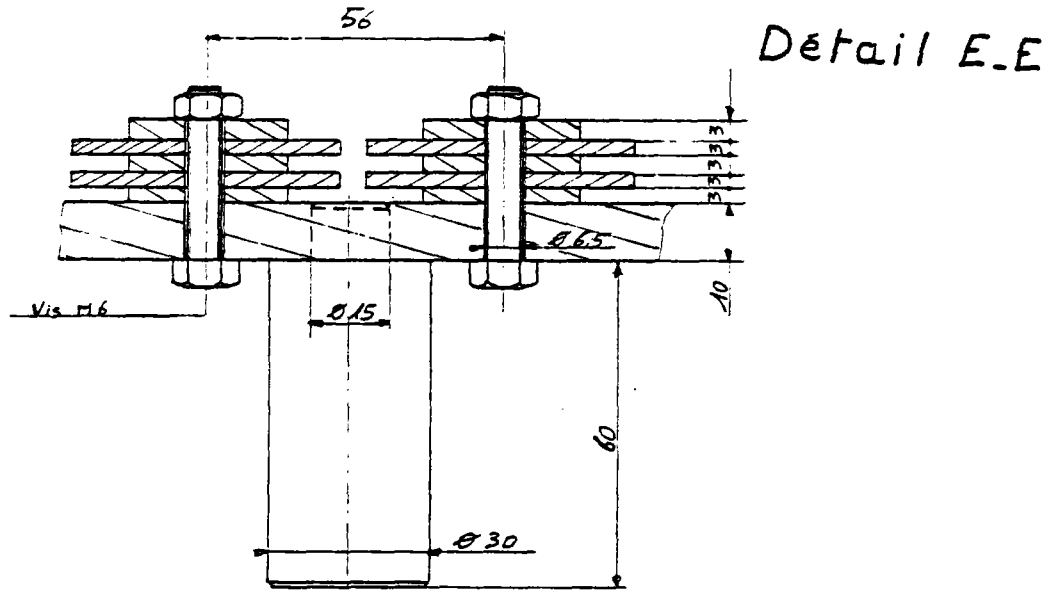


PLANCHE 3

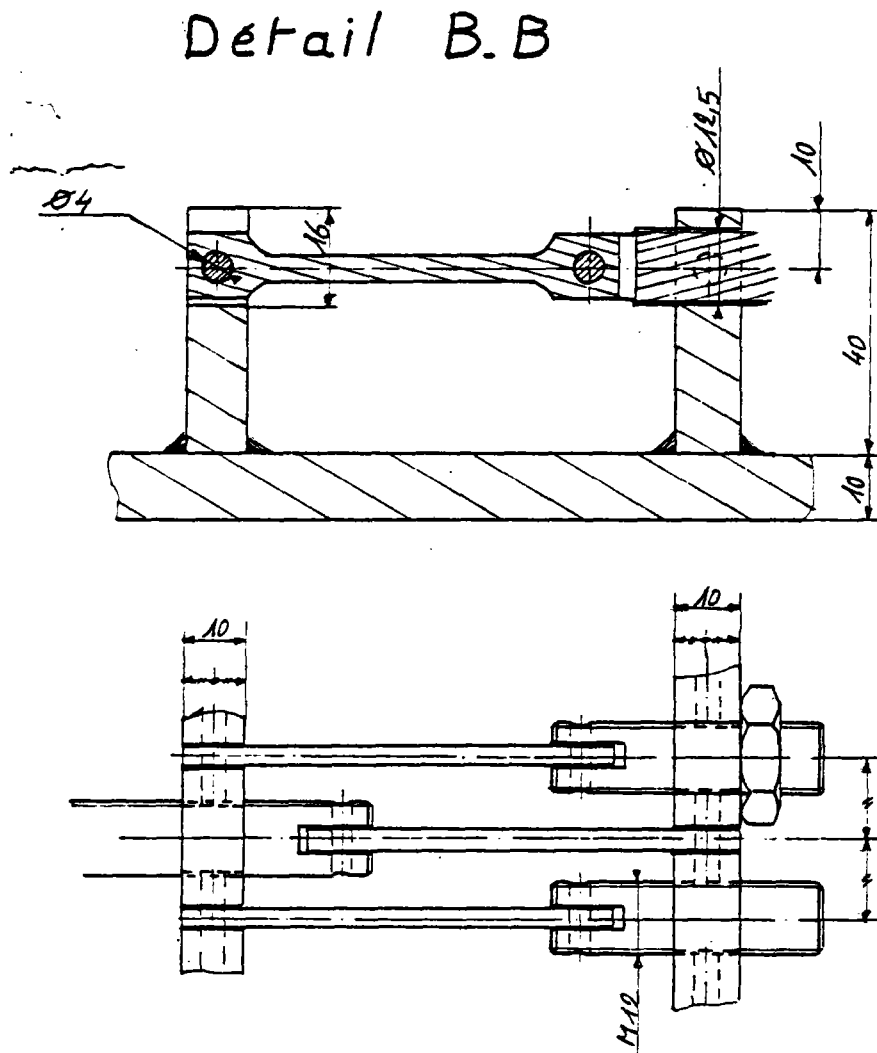


## 1) Corrosion généralisée, piqûres et cavernes :



Le détail E.E. nous permet de visualiser l'installation des échantillons sur le plateau. Les entretoises de  $\phi 30$  provoqueront les conditions favorables à la corrosion caverneuse, simulant l'effet de dépôts poreux par exemple. Le reste de la surface sera étudiée pour examen des piqûres et des incrustations.

## 2) Corrosion sous-tension.

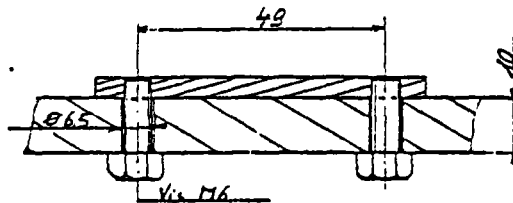


Le détail B.B nous illustre le système choisi pour assurer la mise en tension. Les éléments de tension, en métal plastifié, devront contraindre l'échantillon à 80 % de sa limite élastique, à l'aide d'une clé dynamométrique.

Les matériaux soudables seront également testés par ce procédé, une soudure ayant été effectuée, en atmosphère neutre, en leur milieu. Nous pourrons ainsi déceler d'éventuelles attaques, fissures ou ségrégations en zone affectée par la chaleur.

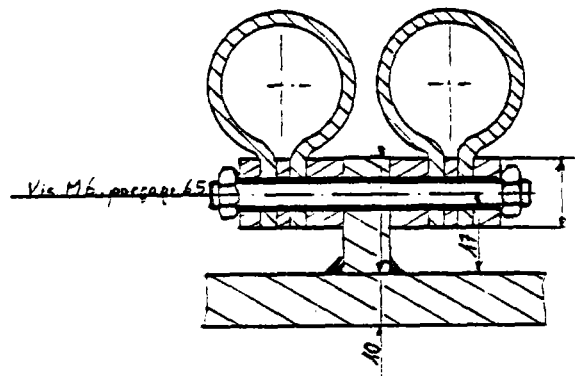
### 3) Culture bactérienne

#### Détail C.C

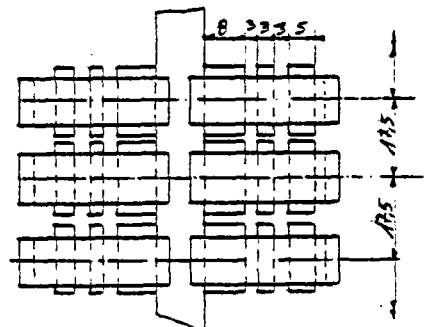


Présentés sur le détail C.C, ces échantillons auront pour finalité d'exposer un maximum de surface au fluide, afin de permettre l'observation de la cinétique des colonies bactériennes, des dépôts et des incrustations. On procèdera au raclage des 2/3 de la surface pour mise en culture des bactéries sur des milieux adaptés et analyse des dépôts ou produits de corrosion par fluorescence X. Une coupe métallographique sur le tiers restant permettra l'étude des phases par diffractométrie et une réplique directe sur la surface exposée sera étudiée sur T.E.M. pour l'examen des incrustations et anomalies superficielles.

### 4) Corrosion sous contrainte



#### Détail D.D



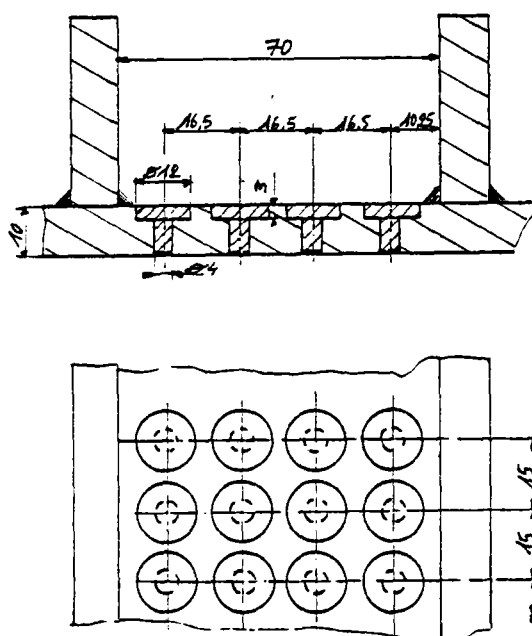
Le détail D.D nous montre les "U-bend" installés sur le plateau.

Cette étude devrait nous permettre d'avoir un aperçu du rôle de la mise en oeuvre et des contraintes résiduelles sur le cracking en milieu fragilisant, ainsi que le rôle des bactéries sur les fissures superficielles. Les principaux examens seront des coupes métallographiques, études des incrustations et anomalies structurales.

#### 5) Incrustations dues aux bactéries

Visibles sur le détail A.A, ces pastilles auront pour seule utilisation une étude directe au M.E.B., pour étudier, au sortir du container, l'activité bactérienne selon le support et la durée d'exposition.

Détail A.A



#### 6) Etat de surface

Les aciers utilisés dans le sous-sol, en tant que casing et tubing, n'ont pas d'usinage tel que celui qui est nécessaire à l'obtention des échantillons vus précédemment, ainsi choisis pour correspondre aux recommandations de test de l'A.S.T.M. Cette démarche permettra une comparaison des résultats avec d'autres études faites dans des milieux proches.

Aussi, les nuances K55 et K70 revêtu seront également testées en se rapprochant au maximum des conditions existantes :

- \* le K55 sera présenté en secteur "fini industriel" et en secteur grenailé.

- \* le K70 sera présenté en secteur grenailé, revêtu de résine époxydique, appliquée sous forme liquide avant polymérisation à chaud.

Les fontes Ni-Résist, type 1 et D2, verront également une partie de leurs échantillons exposés "brut de fonderie", comme le sont les hydrauliques

de pompes. Différentes études faites en géothermie haute énergie et en dessalinisation d'eau de mer ont en effet mis en évidence un meilleur comportement de ces fontes sous cet aspect.

#### F) PROCEDURES EXPERIMENTALES

Préparation des échantillons d'après ASTM :

- Recommended Practice for preparing, cleaning and evaluating Corrosion test specimens (G1 - 72).

- Recommended Practice for conducting Plant Corrosion Tests (G4 - 68 (1974)).

1) Dégraissage à l'acétone et trichloréthylène.

2) Codage lettres et chiffres (frappe 3 mm).

3) Polissage : a) acier inox = papier carbure de silicium 240  
b) autres = fini 300

4) Lavage : a) eau distillée chaude  
b) eau distillée froide  
c) acétone

5) Séchage à l'air chaud

6) Lavage et rinçage dans hexane

7) Séchage à l'air à 100°C

8) Refroidi par circulation d'air sec

9) Pesage ( $\pm 0,01$  mg)

\* Aspérités de surface : a) 0,2  $\mu\text{m}$  pour acier au carbone, faiblement allié et fonte,

Ti b) 0,5  $\mu\text{m}$  pour acier inox, base Ni, base

c) 2  $\mu\text{m}$  pour base Cu

d) K55 sera également exposé en fini industriel et grenailé

10) Flamber les échantillons avant de les disposer aseptiquement sur les plateaux

#### PREPARATION DU PILOTE

- Stérilisation de l'ensemble du pilote :

\* soit par circulation de vapeur,

\* soit par nettoyage à l'eau de Javel ou à l'alcool (remplir le pilote avec l'un de ces bactéricides dilués de façon à stériliser également les canalisations. Temps de contact d'environ 24 heures).

- Introduction des plateaux supportant les échantillons.
- Fermeture du pilote.
- Ecoulement en continu de l'eau du puits de production, dans le pilote à vide pendant 24 heures environ.
- Mise en route.

#### MODE DE PRELEVEMENT

- Pour éviter toute contamination du 3ème conteneur, l'environnement de celui-ci sera stérilisé par une cloche l'englobant totalement et dans laquelle fonctionneront plusieurs lampes à ultra-violet 24 heures avant le prélèvement.

- Soit stockage de l'ensemble du plateau dans un récipient stérile (sous une cloche hermétique en atmosphère neutre).

- Soit stockage des échantillons, individuellement, dans des récipients contenant du sérum physiologique stérile.

Ce stockage a pour but de conserver les échantillons qui seront traités en fin de manipulation (environ 8 à 10 heures après le prélèvement), dans des conditions où ils ne s'altéreront pas.

#### G) ANALYSES DES ECHANTILLONS

##### I - ETUDE BACTERIOLOGIQUE

###### A - MATERIEL

Equipement pour bactériologie générale et écologie microbienne : autoclaves, étuves, chambres chaudes et froides, microscopes à contraste de phase et à épifluorescence, spectrophotomètres, cryoconservateurs...

Chaîne de screening des potentialités nutritionnelles en plaques à microtitration avec lecture automatique des D.O. par MULTISKAN couplé à un micro-ordinateur APPLE II 64 K pour classification automatique.

Dispositif pour culture des bactéries anaérobies selon la technique de Hungate.

Cellules pour étude du métabolisme bactérien sous pression hydrostatique (500 bar).

Chromatographes en phase gazeuse (ionisation, catharomètre).

Compteur proportionnel PACKARD couplé à un Chromatographe phase gazeuse.

## MEB

- Compteur à scintillations liquides.
- Appareil de séchage par la méthode du point critique (E3000 Polaron).
- Métalliseur.
- Appareil ultra-sons.

B) MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

- Manipulations sur place :

\* Prélèvement d'une pastille prévue à cet usage, par matériau et dans les deux conteneurs prévus pour les manipulations bactériologiques (stérile et non stérile).

\* Conditionnement de ces échantillons dans des flacons stériles contenant du glutaraldéhyde 2 % dans du tampon cacodylate de sodium 0,1 M et du saccharose 0,1 M.

- Manipulations au laboratoire :

\* Préparation des échantillons pour le M.E.B. (déshydratation des échantillons dans l'acétone suivie de la méthode du point critique).

\* Observation au M.E.B. de chacun des échantillons.

- Buts de la manipulation :

\* Présence ou absence de bactéries.

\* Mise en évidence de la colonisation des surfaces métalliques par les bactéries.

\* Densité des bactéries adhérentes aux surfaces.

\* Différence de densité bactérienne entre les matériaux testés.

\* Observation des différents types morphologiques bactériens et comparaison entre les matériaux étudiés.

\* Différence entre les échantillons ayant subi une corrosion chimique et ceux soumis simultanément à une corrosion chimique et biologique.

C - NUMERATIONS DE BACTERIES

- Manipulations sur place :

\* Enumérations des bactéries présentes dans

- l'eau de pilote non stérile,
- l'eau du pilote stérile,
- l'eau du puits de production,
- l'eau du puits de réinjection.

\* Enumérations des bactéries adhérentes aux surfaces des lames métalliques :

- sur tous les matériaux du pilote non stérile,
- sur tous ou seulement certains matériaux du pilote stérile.

Pour l'ensemble de ces numérations, on teste 2 températures d'incubation différentes (20°C et 65°C) et les populations bactériennes suivantes :

- populations aérobies hétérotrophes totales viables par filtration sur membrane 0,2 µm.

\* Sur l'eau :

Filtration de 50 ml, 10 ml et inoculation d'une boîte avec 0,2 ml de l'eau pure et incubation à 20°C seulement.

\* Sur les surfaces :

Filtration de 10 ml et inoculation d'une boîte avec 0,2 ml de la dilution effectuée et incubation à 20°C (dilution : nettoyer la surface d'une lame avec un écouvillon stérile et l'introduire avec la lame dans un flacon contenant 60 ml de sérum physiologique. Passer aux ultra-sons).

- bactéries sulfooxydantes (MPN),
- bactéries ferrooxydantes (MPN), (Leptothrix, Toxothrix, Sphaerotilus, Gallionella).
- populations anaérobies totales viables (MPN),
- bactéries sulfatoréductrices (MPN),
- bactéries méthanigènes (MPN).

Méthode MPN : inoculer 6 tubes de chaque milieu avec 1 ml de la dilution mère (3 tubes pour la dilution 0 et 2 températures d'incubation). Prendre 1 ml de chacun de ces tubes pour ensemeriser les 6 tubes correspondants à la dilution - 1 ect...

Pour les bactéries sulfooxydantes et ferrooxydantes, prévoir une fiole de chaque milieu permettant d'ensemencer un inoculum plus important.

- Indications apportées par ces numérations :

\* Présence et absence des différentes espèces.

\* Densité de chacune des espèces (différence d'espèces et de nombre sur chaque matériau).

\* Proportion de bactéries fixées aux surfaces et libres dans le fluide.

\* Différences d'espèces et de nombre dans le fluide de production et de réinjection.

\* Vérification de la stérilité du pilote stérile.

\* Adaptation de chaque espèce aux températures élevées.

\* Evolution dans le temps puisque 9 prélèvements dans l'année.

## D - ESTIMATION D'ACTIVITES

\* Activité hétérotrophe et autotrophe sur l'eau du pilote non stérile à 2 températures d'incubation (20°C et 65°C).

- Activité hétérotrophe.

Mesurer deux fois 15 ml d'échantillon avec une éprouvette stérile. Verser chacun de ces deux volumes dans deux flacons stériles recouverts de papier aluminium. Injecter dans chaque flacon 10 ml de C14 glucose (AS = 1  $\mu$ Cu/ml). Agiter après avoir fermé les flacons. Incuber les flacons respectivement à 20°C et 65°C pendant 1 heure ou plus. Pour arrêter la réaction, filtrer sur amidon. Mettre dans la cuve de récupération du filtrat une pastille de soude pour récupérer le CO<sub>2</sub> formé sous forme de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Récupérer le filtre et le filtrat dans deux flacons à scintillation. Congeler le filtrat et mettre le filtre à la chambre froide.

- Activité autotrophe.

Mesurer deux fois 100 ml d'échantillon avec une éprouvette stérile. Verser chacun de ces deux volumes dans deux flacons stériles recouverts de papier aluminium. Ajouter 1 ml C14 bicarbonate (AS = 4  $\mu$ Cu/ml). Incuber les flacons respectivement à 20°C et 65°C pendant 4 heures ou plus. Filtrer sur amidon avec filtre sartorius 0,22  $\mu$ m en piégeant le CO<sub>2</sub> par des pastilles de soude. Récupérer le filtre dans un flacon à scintillation et le conserver à la chambre froide.

\* Activité autotrophe et des sulfatoréductrices sur une pastille M.E.B. pour avoir une évaluation de l'activité des bactéries et surtout de la vitesse de réduction de sulfates lorsque les bactéries adhèrent aux surfaces.

Mode opératoire : dans un flacon de 100 ml, mettre 100 ml d'eau du pilote non stérile stérilisée par filtration ou 100 ml de l'eau du pilote stérile. Introduire une pastille métallique de l'acier utilisé pour les canalisations de Melleray, le H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> C14 et le Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> S35 (définir les quantités à injecter. H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> = 4  $\mu$ Cu d'activité totale et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 1  $\mu$ Cu d'activité totale) et laisser incuber pendant un certain temps (à définir). Si 2 pastilles disponibles tester 2 températures d'incubation (20°C et 65°C). Si suffisamment d'échantillons, faire plusieurs temps d'incubation. Arrêter la réaction avec du formaldéhyde et de l'acétate de zinc (définir les quantités. 10 ml d'une solution de formaldéhyde à 20 % et de chlorure de cadmium ou de zinc d'acétate à 2 %).

## II - ETUDE GEOCHIMIQUE DES FLUIDES

Peu de temps avant chaque prélèvement d'échantillon (coupons tests), nous procéderons à des prélèvements et analyses in situ de fluide (gaz et eau) présent.

\* Technique de prélèvement dans les containers.

### Filtration directe du fluide

On utilise la pression artésienne ou de pompage des installations pour filtrer les eaux avant les différents conditionnements, spécifiques aux

diverses analyses ; on évite ainsi toute contamination atmosphérique (oxydation).

Un raccord rapide est placé sur chaque container. Un tube en polyvinyle armé de polyamide conduit le fluide à une cellule de filtration haute pression en inox (Sartorius). Un dégazeur placé sur la tête de la cellule permet d'éviter les "blocages" de bulles de gaz sur les filtres. Des membranes en acétate de cellulose spécifiques aux fortes pressions, assurent la filtration à 0,45  $\mu\text{m}$  pour les analyses des éléments majeurs (Na, K, Ca...) et pour les analyses in situ ( $\text{HCO}_3$ ,  $\text{HS}^-$ ).

Pour les analyses des éléments traces (Al, Cs, As, Fe...) nous effectuerons des filtrations spécifiques dans des seringues en polypropylène munies de filtres 0,1  $\mu\text{m}$ .

#### Séparation eau-gaz

Les gaz dissous dans l'eau du gisement sont libérés lors de la diminution de pression pendant la remontée vers la surface. Un séparateur permet de réaliser des prélèvements et mesure de débit sur la phase gazeuse ainsi que des mesures en circulation sur la phase liquide.

#### Conditionnements spécifiques des échantillons

Le fluide géothermal est conditionné de façon spécifique, dans des flacons de polyéthylène, en fonction des analyses à effectuer.

##### - Eléments majeurs

$\text{HNO}_3$ ),  
 \* cations : 250 cc filtres 0,45  $\mu\text{m}$  et acidifié (pH = 1 environ avec  
 \* anions : 250 cc filtrés 0,45  $\mu\text{m}$ .

##### - Eléments traces

\* 50 cc filtrés 0,1  $\mu\text{m}$  et acidifié (pH = 1 environ avec  $\text{HNO}_3$ )

##### - Amoniaque

\* 100 cc filtrés 0,45  $\mu\text{m}$  et acidifié (pH = 3 environ avec  $\text{HCl}$ ).

##### - Isotopes

\* Soufre 34, sulfures, sulfates : 1 000 cc d'eau est prélevée directement dans un flacon contenant de l'acétate de cadmium. Les analyses du soufre isotopique sont réalisées sur le sulfure de cadmium précipité et sur les sulfates contenus dans l'eau résiduelle.

\* Deuterium, oxygène 18 : 500 cc d'eau sont prélevés dans un flacon qui est ensuite fermé hermétiquement.

##### - Gaz libres et dissous

Afin de minimiser les pollutions atmosphériques, nous réaliserons un montage permettant de séparer et prélever les gaz présents dans le fluide de production (fig. 5).

\* Gaz libres : une ampoule de verre de 250 cc, munie d'un robinet en téflon, est raccordée au séparateur. Dans un premier temps, l'ampoule est remplie par de l'eau géothermale. Puis, par basculement du montage, on déplace l'eau par les gaz libérés lors de la séparation.

\* Gas dissous : une ampoule de 250 cc munie d'un robinet à graisse est mise sous vide ( $10^{-3}$  m Hg) puis est raccordée au séparateur. Après avoir purgé l'air contenu dans l'ensemble du montage, on introduit environ 100 cc d'eau dans l'ampoule. La phase gazeuse qui se met en équilibre au-dessus de l'eau, est analysée en chromatographie. Les concentrations initiales des gaz dissous sont ensuite calculées.

#### - Mesures et analyses

##### Mesures in situ

Les eaux géothermales sont particulièrement instables et tout contact avec l'atmosphère induit des modifications irréversibles : oxydation, dégazage, refroidissement...

Nous mesurerons différents paramètres physicochimiques directement sur les eaux en circulation, après séparation des gaz libérés : température, pH, Eh, conductivité, rapport gaz-eau.

La figure 5 schématise le montage que nous avons utilisé : séparateur, cellule de circulation, etc... l'ensemble est réalisé dans des matériaux inertes, verre et téflon, dans le but d'éviter toute interaction avec le fluide.

##### Analyse in situ

Certaines espèces non conservatives sont mesurées sur le site au moment même du prélèvement :

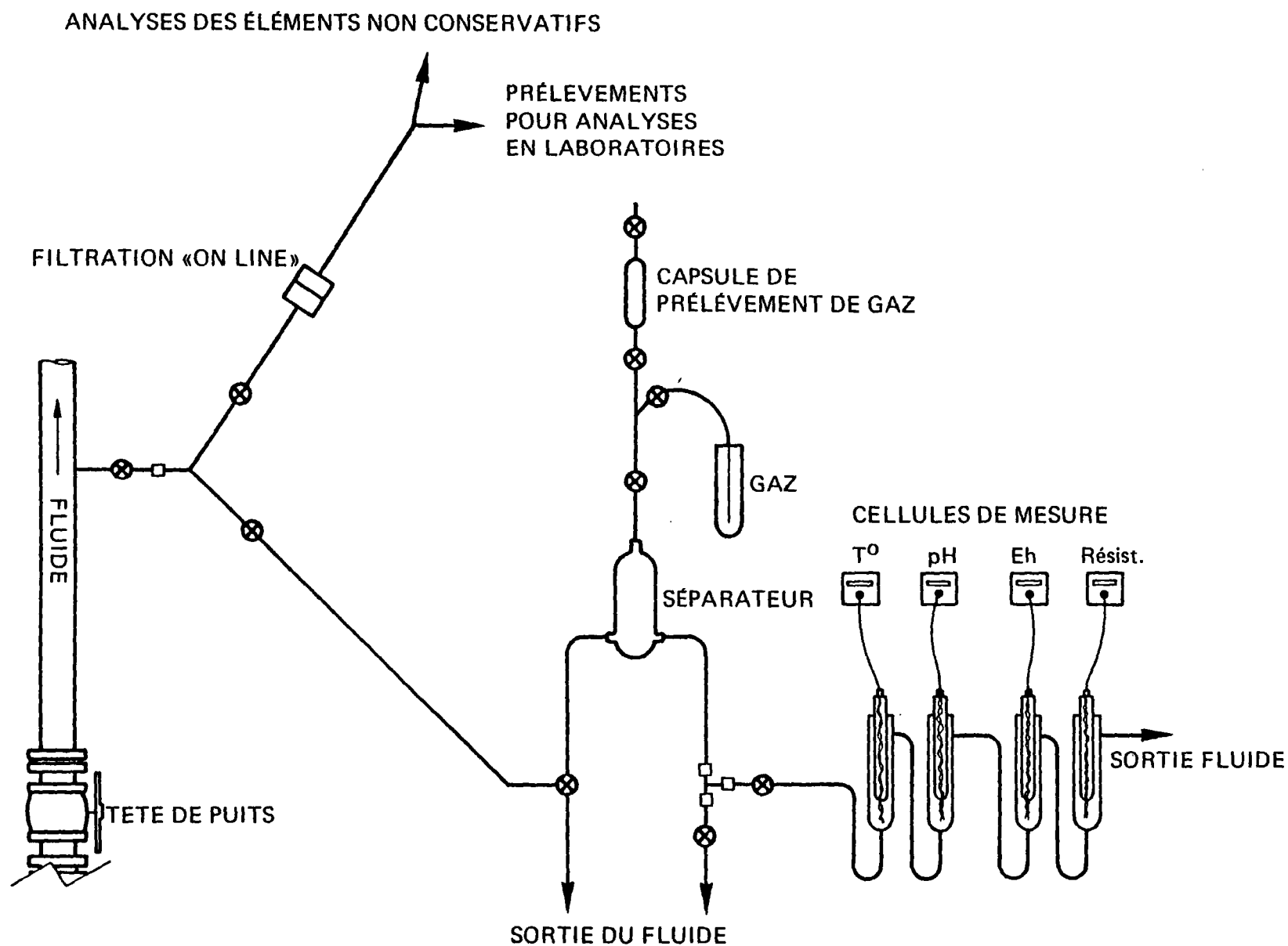
#### - espèces réduites du soufre

Un effort particulier sera fait sur les analyses in situ des différentes espèces réduites du soufre afin de mieux saisir les équilibres chimiques réglant les concentrations de ces éléments en solution. L'acquisition récente d'une chaîne de titration permettra de quantifier précisément les différentes espèces du soufre (sulfures, mercaptans, thiosulfates, sulfates), par méthode potentiométrique (Boulègue, 1978 ; Boulègue et Popoff, 1979). La titration des différentes espèces du soufre est faite par  $\text{HgNO}_3$  sous courant d'azote dans une cellule thermostatée à la température de l'eau à l'émergence. Les échantillons sont prélevés à la seringue afin d'éviter tout contact avec l'air ambiant.

#### - Alcalinité totale

Les analyses de la réserve alcaline sont réalisées in situ dans une cellule spécifique, interdisant les dégazages.

Fig. 5 :



- Techniques analytiques

Nous ne décrivons pas en détail les méthodes analytiques qui sont maintenant bien établies. Nous donnerons juste les références des procédures analytiques utilisées pour l'analyse des différents constituants :

EAU

- Absorption atomique : Na, K, Ca, Mg, Li, Mn, Sr, Fe.
- Méthodes colorimétriques :  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{HCO}_3$ , B.
- Potentiométrie :  $\text{HCO}_3$ , sulfures, Cl.
- Electrodes spécifiques :  $\text{NH}_4$ , F.
- Absorption atomique avec four graphite : As, Cs, Hb, Al, Sb, Ag.
- Spectrométrie de masse : Deuterium, oxygène 18,  $^{34}\text{SH}_2\text{S}$  et  $\text{SO}_4$ , Strontium.

GAZ LIBRES ET DISSOUS

- Chromatographie en phase gazeuse :  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2$ , He,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ , Ar.

### III - ETUDE DE CORROSION

#### A - MOYENS

##### a) De préparation :

- tour à polir papier,
- tour à polir au diamant,
- tour à polir à l'alumine,
- polissage électrolytique.

##### b) D'observation :

- loupe binoculaire,
- microscope métallographique,
- microscope électronique GEOL 100C permettant

l'observation T.E.M.

l'observation M.E.B.

l'analyse élémentaire par dispersion d'énergie,

la diffraction

la microdiffraction

- diffractomètre X,
- E.S.C.A.

##### c) D'études électro-chimiques

- électrodes,
- cellules,
- potentiostats,
- voltmètres électroniques,
- phtmètres, etc...

#### B - ETUDE DES PRODUITS DE CORROSION

##### a) Analyse élémentaire au M.E.B., par fluorescence X.

##### b) Analyse des phases par diffractions aux rayons X.

##### c) Microdiffraction électronique.

d) Corrélation entre les résultats des analyses et la morphologie des couches.

##### e) Produits de corrosion adhérents : nettoyage chimique.

###### 1) K55, fonte Ni - Résist :

\* nettoyage électrolytique dans 1l de solution contenant 200 g de citrate de triammonium,

\* température = 70°C,

\* durée = 10 à 40 minutes,

\* anode = carbone,

\* I = 0,1 à 2 A/dm<sup>2</sup>

2) 316SS, Monel K500, revêtement Ni Kanigen :

- \* immersion dans 1l de solution contenant 200 g de citrate de triammonium,
- \* température = 60°C,
- \* durée = 10 à 40' (par 10' répétées),

PUIS

- \* immersion dans un litre de solution contenant  $\text{HNO}_3$ ,  $\rho = 1,42$ ,
- \* température = 60°C,
- \* durée = 5 à 20' (par 5' à 10' répétées),

ENFIN SI  
NECESSAIRE

- \* nettoyage électrolytique dans un litre de solution contenant 0,5 l de  $\text{HCl}$  ( $\rho = 1,19$ ) et 2 g d'hexamine,
- \* température = ambiante,
- \* durée = 5 à 20',
- \* anode = carbone,
- \*  $I = 1$  à  $2 \text{ A/dm}^2$ .

3) Ti :

- \* nettoyage en eau froide,
- \* brossage à brosse nylon 1/2 dure,
- \* enlever tout produit de corrosion,
- \* repeser.

4) Cu Al :

ALTERNATIVEMENT

- \* immersion dans un litre de solution contenant 50 g de cyanure de potassium,
- \* température = ambiante,
- \* durée = 1 à 2 minutes - pH 4 à 5.
- \* immersion dans un litre de solution contenant 100 ml d' $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\rho = 1,25$ ),
- \* température = ambiante,
- \* durée = 1 à 10 minutes.

5) Pesage du métal restant ( $\pm 0,01 \text{ mg}$ )C - MANIPULATIONS DES ECHANTILLONSa) Observations de surface : macrophotographie sur tous échantillons.b) Observations sur coupe métallographique :

- d'abord sur échantillon témoin,
- sur échantillons prélevés pour déceler les aspects de la corrosion de surface sur la structure (fissures, corrosion inter ou transgranulaire).
- Discernement du type de corrosion.

c) M.E.B :

Mise en évidence d'anomalies de surface telles que rencontrées en cas de corrosion caverneuse.

d) T.E.M. :

- en réplique directe ou indirecte,
- sur lames minces pour étude fine de la structure : ségrégations, précipitations dans les joints de grains rencontrés en cas de corrosion sous contrainte ou en zone affectée par la chaleur.

*D - ASPECT ELECTRO-CHIMIQUE*

## a) Mesure de courants de corrosion

- tracé des courbes de polarisation des différents matériaux dans le milieu géothermique,

- en déduire le comportement de chaque matériau par rapport aux différentes formes de corrosion :

\* corrosion généralisée = potentiel de corrosion et I critique,

\* corrosion par piquûre = mesure de potential de piquûration  $E_p$ ,

\* corrosion caverneuse = mesure de pH de dépassivation.

- classement de matériaux pour les différentes formes de corrosion.

b) Mesure des potentiels de dissolution de chaque alliage dans le milieu géothermique. Etude faite en laboratoire.

## COLLABORATIONS EXTERIEURES

I - CONTACTS INDUSTRIELS

Cette étude devant avoir une incidence concrète sur le matériel employé en géothermie, il a été choisi de travailler étroitement avec les industriels liés à cette technologie. Ceux-ci nous fournissent leurs matériaux et nous leur communiquons nos travaux à mesure de leur avancement.

- ACIER K 55 ET K 70 REVETU RESINE EPOXYDE

Société VALLOUREC  
Usine d'Aulnoye  
Centre d'étude  
59620 AULNOYE

Tél. (27) 62.99.00  
Contact : M. BLANCHARD  
M. LEMAIRE

- ACIER REVETU KANIGEN (Ni)

Société Compagnie Française des Traitements de Surface  
Département STUDLER  
4 rue des Marchois  
02600 VILLERS-COTTERETS

Tél. (23) 96.01.01  
Contact : M. CAROF

- MONEL K 500 , CUPRO-ALUMINIUM (NiAl Bronze B148 C1 958) FONTE NI  
RESIST TYPE 1 ET TYPE D2

Société ALTA-GUINARD  
B.P. 725  
CRAN-GEVRIER  
74015 ANNECY

Tél. (50) 57.82.84  
(50) 57.45.25  
Contact : M. LAPIERRE

- ACIER 316 SS

Société BYRON-JACKSON  
357 rue A. de Vatimesnil  
92532 LEVALLOIS CEDEX

Tél. (1) 757.31.25  
Contact : M. VALENTINI

- TITANE

Société VICARB  
24 avenue Marcel Cachin  
38400 ST MARTIN D'HERES

Tél. : 25.20.45  
Contact : M. BAUDET ou M. LIBERGE

- Acier au carbone revêtu résine époxyde, appliquée en poudre par pistolet électro-statique, en épaisseur 300 µ

## - SOCIETE RESICOAT

4 rue Pévoux  
54048 NANCY

Contact : J.P. BUQUET  
Tél. : (8) 335.00.00

Cet essai ne sera pas fait sur des échantillons mais sur des raccords qui subiront un examen destructif en fin d'essai.

## II - COLLABORATION SCIENTIFIQUE

### 1 - C.N.R.S.

Laboratoire de microbiologie marine  
Université de Provence  
3 place Victor Hugo  
13331 MARSEILLE CEDEX 3

- Collaborateurs : M. A. BIANCHI  
Mme S. DAUMAS

\* Cette étude bactériologique fait l'objet d'une thèse de 3ème cycle sur bourse A.F.M.E. DE Mme DAUMAS, sous responsabilité de Mr BIANCHI.

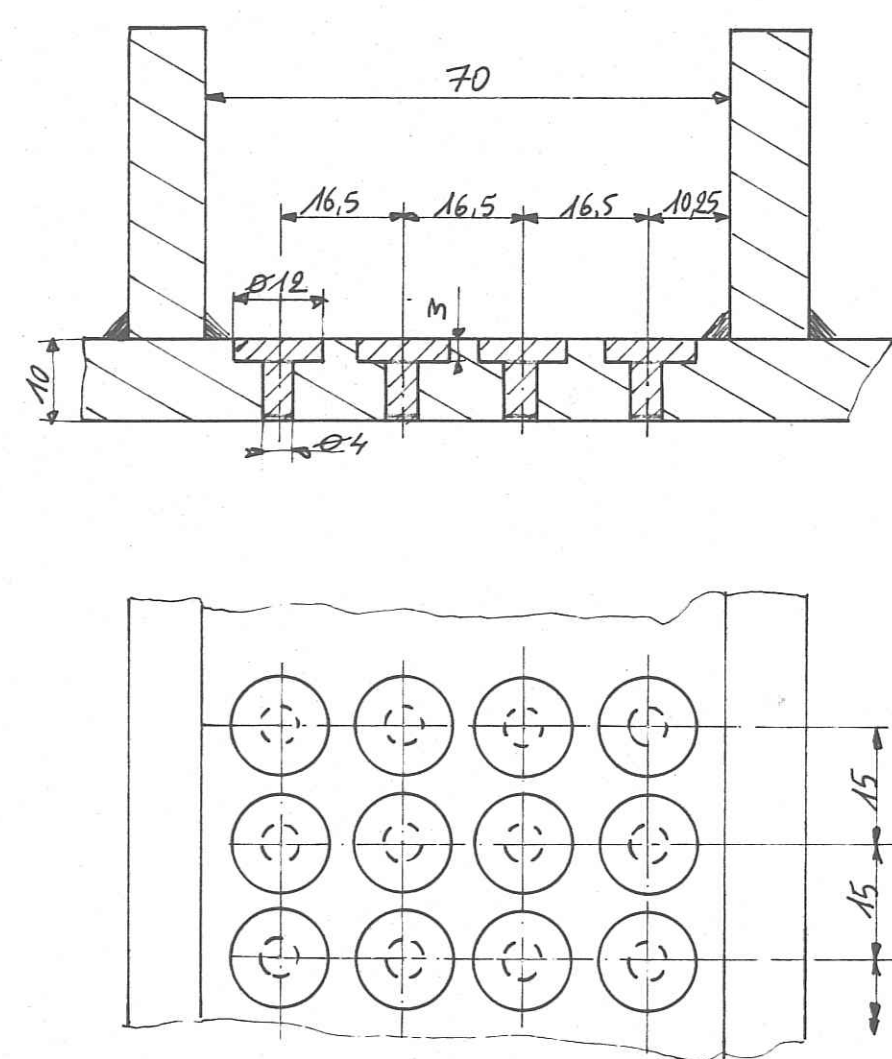
### 2 - U.E.R. DE SCIENCES D'ORLEANS

Laboratoire de Chimie des Solides  
Rue de Chartres  
45046 ORLEANS CEDEX

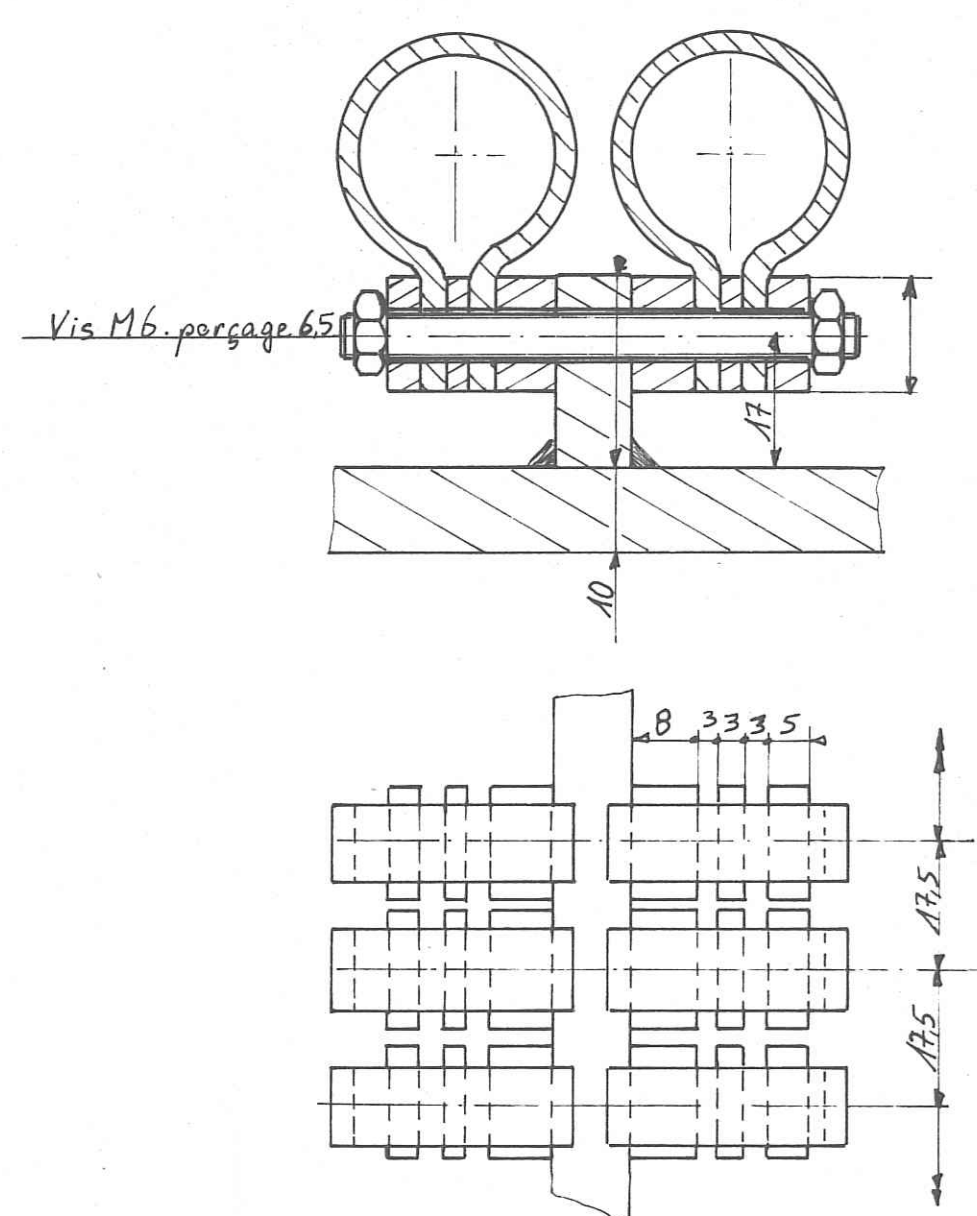
- Collaborateurs : MM. BARDOLLE et KAUFMANN

\* Cette étude de corrosion fera l'objet d'une thèse universitaire (Doctorat ES SCIENCES) de M. Régis LOMBART sous la responsabilité de M. BARDOLLE.

Détail A.A



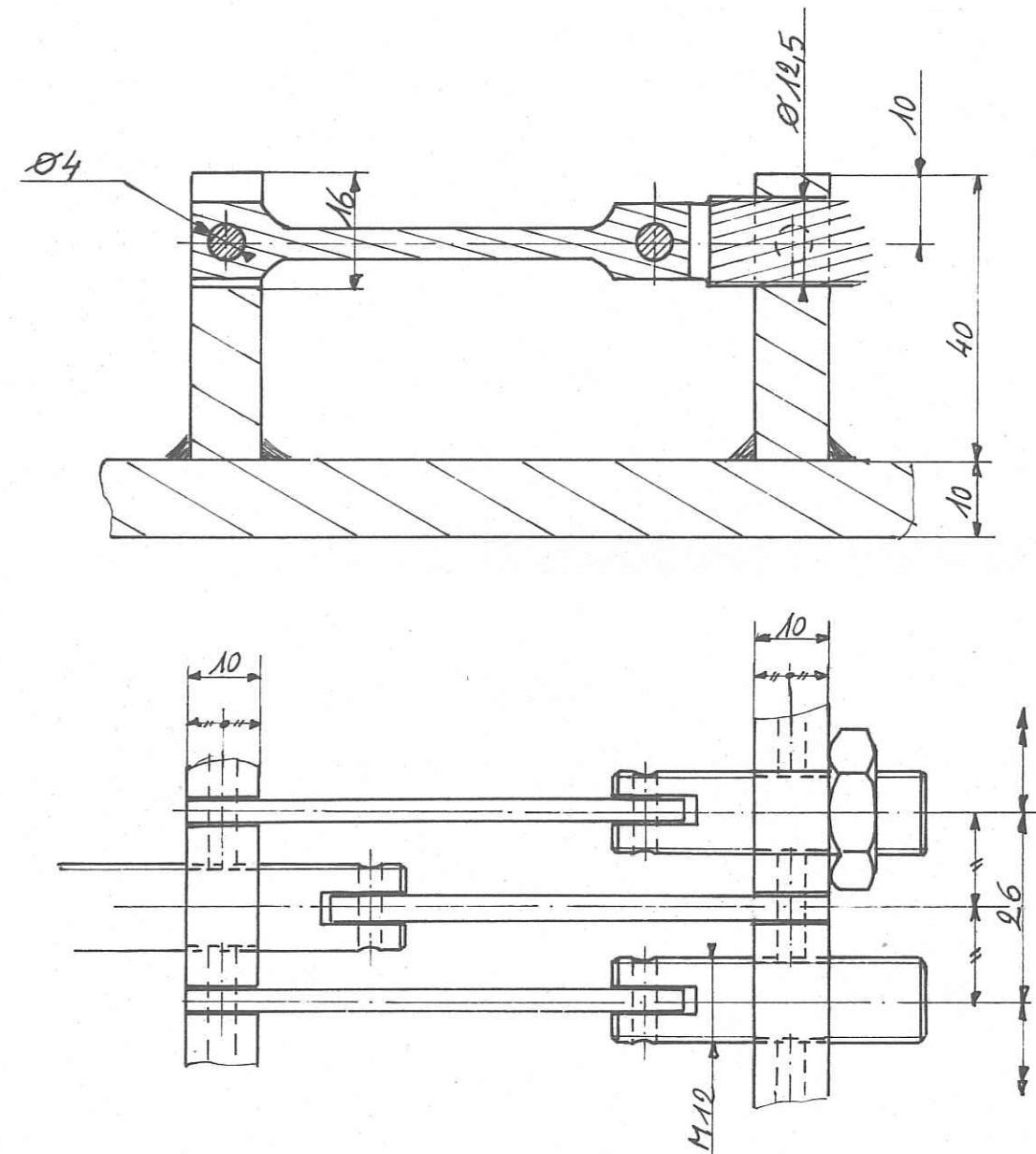
Détail D.D



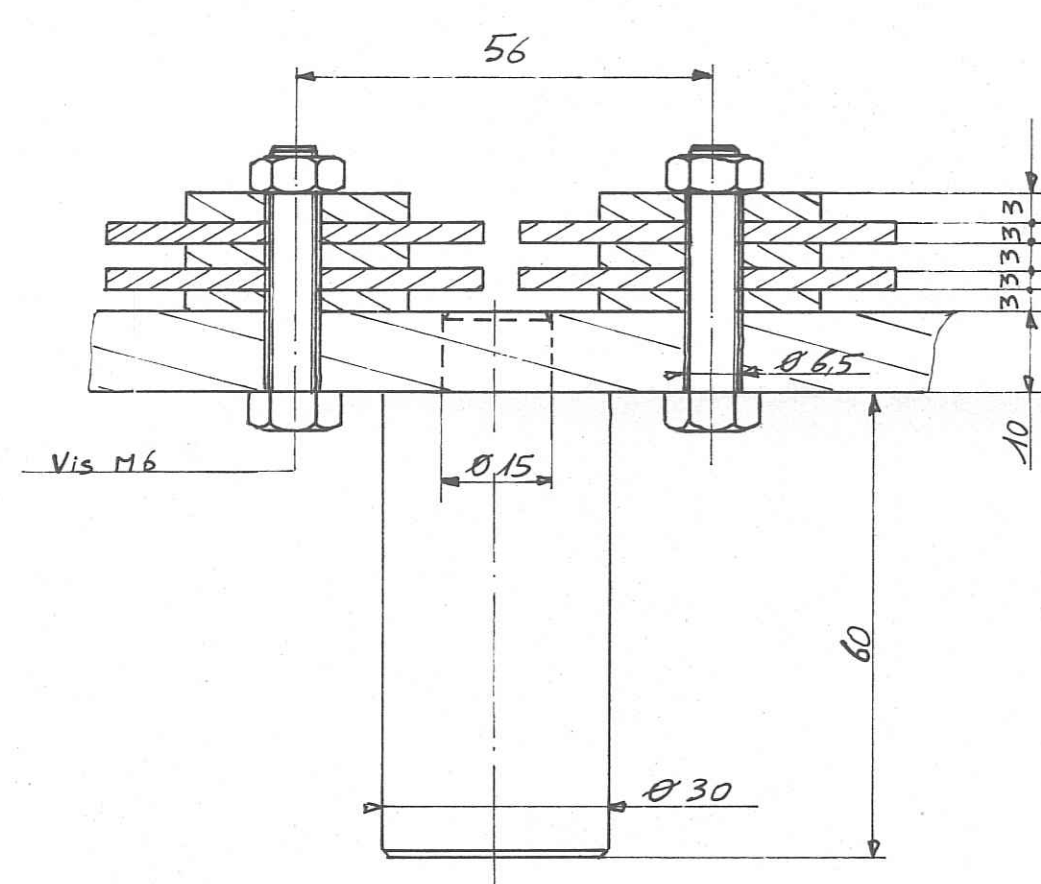
# LEGENDE

- Détail A.A : 32 pastilles pour étude des incrustations bactériennes au M.E.B.
- Détail B.B : 45 éprouvettes en tension (32 non soudées - 13 soudées)
- Détail C.C : 33 lames de culture bactérienne.
- Détail D.D : 32 U.bend pour étude corrosion sous contrainte.
- Détail E.E : 32 échantillons pour étude corrosion par piqûres et cavernreuse.

Détail B.B



Détail E.E



Détail C.C

