

⑫ **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

⑳ Numéro de dépôt: **80200835.9**

⑤① Int. Cl.³: **C 23 G 1/04, C 23 F 11/04**

㉔ Date de dépôt: **05.09.80**

③① Priorité: **17.09.79 FR 7923283**

⑦① Demandeur: **SOLVAY & Cie (Société Anonyme), Rue du Prince Albert, 33, B-1050 Bruxelles (BE)**

④③ Date de publication de la demande: **25.03.81**
Bulletin 81/12

⑦② Inventeur: **Tytgat, Daniel, Avenue de Janvier, 23, B-1200 Bruxelles (BE)**

⑧④ Etats contractants désignés: **AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE**

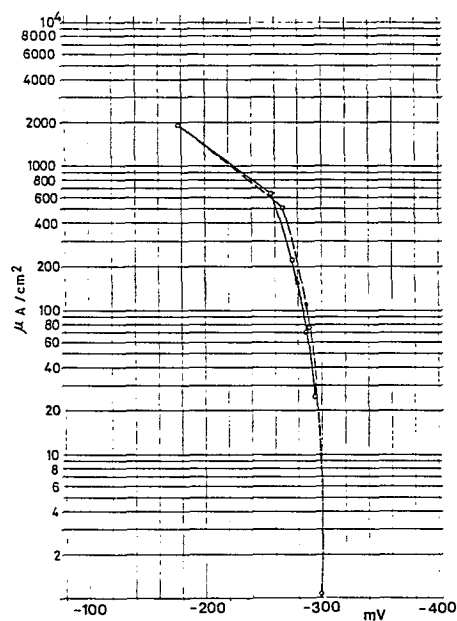
⑦④ Mandataire: **Eischen, Roland, Solvay & Cie Département de la Propriété Industrielle Rue de Ransbeek 310, B-1120 Bruxelles (BE)**

⑤④ **Procédé pour inhiber la corrosion d'une installation métallique au contact d'un bain acide.**

⑤⑦ L'invention concerne un procédé pour inhiber la corrosion d'une installation en un matériau choisi parmi les métaux moins nobles que l'hydrogène et leurs alliages au contact d'un bain acide contenant du chlorure d'alkylpyridinium.

On ajoute au bain un complexe cyanuré soluble, capable de former un composé insoluble par réaction avec des ions ferriques du bain, en sorte de limiter la concentration de ceux-ci dans le bain à 30 mg/kg au maximum. La teneur en ions ferriques du bain est contrôlée par une mesure potentiométrique, de manière à amener le potentiel du bain au voisinage d'une valeur prédéterminée.

L'invention s'applique notamment au traitement des bains pour le décapage ou la désincrustation des installations en acier.



- 1 -

Procédé pour inhiber la corrosion d'une installation
métallique au contact d'un bain acide

Cas S.79/17SOLVAY & Cie (Société Anonyme)

La présente invention a pour objet un procédé pour inhiber la corrosion d'installations métalliques au contact d'un bain acide. Elle concerne plus particulièrement un procédé pour inhiber la corrosion, au contact de bains aqueux contenant un acide minéral,
5 d'installations constituées de métaux moins nobles que l'hydrogène dans ces bains.

Il est connu de traiter des installations métalliques avec des bains acides, notamment dans le but de les décaper ou de les désincruster. Ces techniques de décapage et de désincrustation sont
10 d'exploitation courante dans l'industrie, où on les utilise notamment pour le détartrage des chaudières en acier et pour la désincrustation des réacteurs de cristallisation tels que les colonnes en acier ou en fonte utilisées pour la cristallisation de bicarbonate de sodium dans le procédé de fabrication de la soude à l'ammoniaque ou les
15 évaporateurs en nickel utilisés pour la cristallisation de chlorure de sodium au départ de saumures ou de solutions aqueuses de chlorure de sodium et d'hydroxyde de sodium.

Les bains acides utilisés dans ces procédés de décapage et de désincrustation doivent généralement contenir un inhibiteur de
20 corrosion dont le rôle est d'éviter une détérioration de l'installation sans nuire à l'action décapante ou désincrustante du bain.

Les inhibiteurs de corrosion ajoutés aux bains acides ont aussi pour fonction d'éviter une corrosion des installations servant à leur manutention, notamment les cuves de stockage, les collecteurs et leurs accessoires tels que des vannes, des clapets et des pompes.

5 Dans le cas particulier d'installations en acier ou en fonte, il est habituel d'utiliser du chlorure d'alkylpyridinium comme inhibiteur de corrosion. On a toutefois observé, en pratique, que malgré la présence de chlorure d'alkylpyridinium dans les bains acides, ceux-ci provoquent malgré tout, dans certains cas, une
10 corrosion, parfois rapide de l'installation.

Un procédé connu pour remédier à cet inconvénient consiste à ajouter du chlorure stanneux au bain, en plus du chlorure d'alkylpyridinium.

Ce procédé connu présente toutefois le désavantage de contaminer
15 le bain par des ions d'étain, qui sont généralement considérés comme dangereux notamment lorsque l'évacuation des bains se fait dans des cours d'eau.

Un autre procédé connu pour éliminer une pellicule d'oxyde à la surface des pièces en acier doux, consiste à les traiter avec
20 une pâte de décapage constituée d'un mélange d'acide phosphorique, de ferrocyanure de potassium, d'urée, de phosphate de zinc, de sciure de bois, de mélasse et de chlorure de décylpyridinium (Chemical Abstracts, 1976, vol.85, n°97486d).

L'utilisation d'une pâte pour le décapage d'installations
25 industrielles pose toutefois de sérieuses difficultés, notamment dans le cas d'installations de grandes dimensions, ou lorsqu'il s'agit de traiter des zones difficilement accessibles de l'installation.

L'invention vise à remédier aux inconvénients précités des
30 procédés connus, en fournissant un procédé pour empêcher la corrosion d'installations métalliques au contact de bains acides contenant du chlorure d'alkylpyridinium, qui soit à la fois bon marché et inoffensif pour l'environnement.

L'invention concerne dès lors un procédé pour inhiber la
35 corrosion au contact d'un bain aqueux contenant un acide minéral et

du chlorure d'alkylpyridinium, d'une installation en métal moins noble que l'hydrogène dans ledit bain ou un alliage contenant un tel métal; selon l'invention, on ajoute au bain un complexe cyanuré soluble, capable de former un composé insoluble par réaction avec des ions ferriques du bain, le complexe cyanuré étant ajouté au

5 bain en une quantité réglée entre celle nécessaire pour maintenir dans le bain, au contact de l'installation, une concentration en ions ferriques égale à 30 mg/kg et celle strictement nécessaire pour y obtenir une concentration nulle en ions ferriques.

Dans le procédé selon l'invention, on entend désigner par

10 l'expression "métal moins noble que l'hydrogène dans le bain", tout métal dont le potentiel d'équilibre dans le bain aqueux acide considéré est inférieur au potentiel d'équilibre de l'hydrogène dans le même bain et dans les mêmes conditions d'utilisation. En d'autres termes, il s'agit des métaux qui, en cas de corrosion au

15 contact du bain, engendrent un dégagement d'hydrogène (Atlas d'équilibres électrochimiques - M. Pourbaix - Gauthier - Villars & Cie, Editeurs - 1963 - p.75 et 76). Le chrome, le fer, le cobalt, le nickel et le zinc sont des exemples de métaux qui entrent dans le cadre de l'invention. Par l'expression "alliage d'un tel métal",

20 on entend désigner tous les alliages dont au moins un des éléments constitutifs est un métal moins noble que l'hydrogène, tel que défini plus haut. Elle désigne dès lors à la fois les alliages moins nobles que l'hydrogène (par exemple l'acier ordinaire et la fonte) et les alliages plus nobles que l'hydrogène (par exemple les

25 cupronickels qui sont des alliages de nickel et de cuivre contenant de 70 à 85% de cuivre).

Dans le procédé selon l'invention, le choix de l'acide minéral du bain n'est pas critique et dépend essentiellement de la nature du traitement. A titre d'exemple, dans le cas où le procédé est

30 appliqué à l'élimination d'incrustations de carbonate de calcium des parois de l'installation, l'acide minéral est avantageusement de l'acide chlorhydrique, le bain consistant par exemple en une solution aqueuse contenant de 0,01 à 3 moles d'acide chlorhydrique par litre. Une solution normale d'acide chlorhydrique convient

particulièrement bien comme bain pour le traitement d'installations en fer ou en alliage de fer.

Le chlorure d'alkylpyridinium a pour fonction d'éviter une corrosion de l'installation par l'acide. Il est de préférence choisi parmi ceux dérivés d'alkanes possédant de 10 à 18 atomes de carbone. Le chlorure de cétyl-, de myristyl- et de laurylpyridinium se sont avérés particulièrement avantageux.

Toutes autres choses étant égales, dans le cas d'installations en acier ou en fonte, un mélange de chlorures d'alkylpyridinium contenant, à titre principal, du chlorure de laurylpyridinium et, 10 en moindre quantités, du chlorure de myristylpyridinium et du chlorure de cétylpyridinium s'est révélé l'inhibiteur le plus actif.

La teneur du bain en chlorure d'alkylpyridinium dépend de divers facteurs, notamment du choix de l'acide, de la concentration, du bain en cet acide, de la température du bain, de la nature du matériau de l'installation, de la durée du traitement de l'installation avec le bain et du choix du chlorure d'alkylpyridinium. Elle peut être déterminée dans chaque cas particulier par un travail de routine au laboratoire.

20 A titre d'exemple, dans le cas où le bain est une solution normale d'acide chlorhydrique, on obtient généralement de bons résultats en fixant la teneur en chlorure d'alkylpyridinium dans le bain entre 0,5 et 5000 mg/kg, de préférence entre 2 et 500 mg/kg. Les bains préférés pour le traitement d'installations en acier doux 25 ou en fonte sont des solutions normales d'acide chlorhydrique contenant environ 75 à 200 mg de chlorure de laurylpyridinium par kg de solution.

Conformément à l'invention, on ajoute au bain un complexe cyanuré soluble, capable de réagir avec des ions ferriques du bain 30 pour former un composé insoluble.

Il a en effet été observé que la corrosion des installations métalliques par les bains acides contenant du chlorure d'alkylpyridinium semble être liée à la présence dans ceux-ci d'ions ferriques. Les ions ferriques du bain peuvent provenir de sources diverses.

Ils peuvent notamment provenir de l'installation elle-même, lorsque celle-ci est en fer ou en alliage de fer, soit qu'ils résultent d'une corrosion de l'installation, soit qu'ils soient localisés dans une incrustation dissoute dans le bain dans le cas d'un
5 traitement de désincrustation. Ces ions peuvent également être issus d'une corrosion locale d'un élément à base de fer, extérieur à l'installation proprement dite et avec lequel le bain est mis momentanément en contact. Cette possibilité peut notamment se présenter dans le cas où une installation en métal moins noble que
10 l'hydrogène ou en un alliage contenant un tel métal, est soumise à un traitement de décapage ou de désincrustation au moyen d'un bain acide en provenance d'un circuit de manutention comprenant des éléments en acier ou en fonte subissant une corrosion locale.

Les complexes cyanurés constituent une classe de complexes
15 chimiques très stables, bien connue en technique (Encyclopedia of Chemical Technology - Kirk & Othmer - The Interscience Encyclopedia, Inc. - 19 - Vol. 4, p. 677 à 680). Ils consistent en des anions complexes contenant au moins un atome métallique central lié par coordination à des groupements cyanurés.

20 Selon l'invention, le complexe cyanuré doit être choisi parmi ceux qui sont solubles dans les bains aqueux acides et qui, par réaction avec les ions ferriques, forment des composés cyanurés insolubles.

Les complexes ferricyanure et ferrocyanure sont des exemples
25 de complexes cyanurés qui conviennent bien dans le cadre de l'invention.

Toutes autres choses étant égales, on préfère selon l'invention mettre en oeuvre des complexes cyanurés tétravalents, et plus particulièrement du ferrocyanure.

30 Le complexe cyanuré peut être introduit dans le bain à l'état d'un composé hydrosoluble.

Des composés hydrosolubles qui se sont avérés particulièrement avantageux, sont l'acide hexacyanoferrique et les ferrocyanures de calcium, d'ammonium, de sodium et de potassium, le ferrocyanure de
35 potassium étant préféré.

Selon une caractéristique de l'invention, il convient de limiter l'addition de complexe cyanuré soluble, au maximum de la quantité strictement nécessaire pour réaliser une concentration nulle en ions ferriques dans le bain, au voisinage immédiat de l'installation.

L'expérience a en effet montré qu'un excès d'ions de ce complexe dans le bain avait pour résultat défavorable de nuire au caractère inhibiteur du chlorure d'alkylpyridinium et d'engendrer de la sorte une corrosion accélérée de l'installation.

10 Il est généralement souhaitable, à titre de sécurité, de régler la quantité du complexe cyanuré ajoutée au bain, de telle manière que la teneur résiduelle en ions ferriques dans le bain au voisinage de l'installation, soit au moins égale à 0,1 mg/kg.

La quantité de ce complexe cyanuré soluble ajoutée au bain 15 doit par ailleurs être suffisante pour maintenir la teneur résiduelle en ions ferriques dans le bain au voisinage de l'installation, à tout moment inférieure à une valeur critique à partir de laquelle leur influence sur la corrosion de l'installation devient inacceptable.

20 Toutes autres choses étant égales, la fixation de la valeur critique susdite de la teneur résiduelle en ions ferriques dans le bain au voisinage de l'installation va dépendre d'un grand nombre de paramètres, tels que la nature du matériau de l'installation, la nature et la concentration de l'acide minéral dans le bain, la 25 température du bain, la durée du traitement.

D'une manière générale, il convient dans la majorité des cas de régler l'addition du complexe cyanuré soluble pour que la teneur résiduelle en ions ferriques dans le bain au contact de l'installation, n'excède pas 30 mg/kg. Des valeurs qui conviennent bien 30 pour la quantité de complexe cyanuré ajoutée au bain sont celles qui conduisent à l'obtention d'une teneur résiduelle en ions ferriques dans le bain au contact de l'installation, comprise entre 20 et 0,5 mg/kg, de préférence entre 5 et 1 mg/kg.

On peut faire usage de toute technique adéquate pour régler la 35 quantité du complexe cyanuré ajoutée au bain.

Selon une forme d'exécution préférée de l'invention, on règle la quantité du complexe cyanuré soluble ajoutée au bain, par une mesure du potentiel du matériau de l'installation dans le bain.

On a en effet observé que, pour une composition déterminée du bain et un matériau défini de l'installation, la grandeur du potentiel du matériau de l'installation dans le bain est une mesure de sa teneur en ions ferriques.

Il suffit dès lors, pendant le traitement de l'installation, de régler l'addition du complexe cyanuré soluble dans le bain, de manière à maintenir le potentiel du matériau de l'installation au contact du bain en permanence entre deux valeurs critiques prédéterminées, correspondant respectivement aux valeurs extrêmes tolérées des ions ferriques dans le bain, au contact de l'installation. La détermination de ces valeurs critiques du potentiel peut être réalisée facilement par un travail de routine au laboratoire reproduisant les conditions envisagées pour le traitement de l'installation.

On a par ailleurs observé qu'une diminution progressive de la teneur en ions ferriques dans le bain au contact du matériau de l'installation conduit à une diminution progressive du potentiel de ce matériau jusqu'à une valeur fixe, correspondant à une teneur nulle en ions ferriques dans le bain au contact du matériau; d'autre part, une addition excédentaire du complexe cyanuré soluble par rapport à celle qui est strictement nécessaire pour annuler la teneur en ions ferriques dans le bain, au contact du matériau de l'installation, n'exerce aucune influence sur la valeur du potentiel de ce matériau, qui conserve dès lors la valeur fixe précitée. Cette valeur fixe du potentiel peut évidemment être déterminée aisément par un travail de routine au laboratoire de sorte que, selon une forme de réalisation avantageuse de l'invention, il suffit de régler l'addition du complexe dans le bain de manière à maintenir le potentiel du matériau de l'installation en permanence au voisinage de cette valeur fixe.

La méthode utilisée pour mesurer le potentiel du matériau de l'installation dans le bain n'est pas critique. On peut par exemple utiliser à cet effet une cellule de mesure électrochimique comprenant une électrode de référence (par exemple une électrode à hydrogène ou une électrode au calomel) et une électrode de travail exécutée dans le même matériau que l'installation et immergée dans le bain au voisinage immédiat de l'installation.

L'électrode de travail peut être un barreau métallique, par exemple, un barreau cylindrique. On préfère toutefois, selon une forme d'exécution particulière de l'invention, utiliser à titre d'électrode de travail, une zone de l'installation qui est en contact avec le bain, par exemple la paroi d'une cuve, d'une canalisation, le clapet d'obturation d'une vanne ou encore la roue ou la volute d'une pompe.

Le procédé selon l'invention trouve une application intéressante pour la désincrustation des évaporateurs en nickel ou en alliage de nickel utilisés pour cristalliser du chlorure de sodium au départ de saumures caustiques produites par électrolyse d'une saumure de chlorure de sodium dans une cellule d'électrolyse à diaphragme perméable. Une autre application intéressante du procédé selon l'invention réside dans la désincrustation de la zone de réfrigération des colonnes servant à la cristallation du bicarbonate de sodium dans le procédé de fabrication de la soude à l'ammoniaque (Manufacture of soda -Te-Pang Hou - Hafner Publishing Co - 1969).

Le procédé selon l'invention peut également s'appliquer à la manutention d'acides minéraux en solution aqueuse, dans des canalisations ou des réservoirs métalliques.

Dans le cas particulier où le matériau de l'installation est un alliage comportant à la fois un métal moins noble que l'hydrogène, tel que défini plus haut, et un métal plus noble que l'hydrogène, il peut s'avérer souhaitable d'ajouter au bain, en plus du chlorure d'alkylpyridinium et du complexe cyanuré, une substance connue en soi pour inhiber la corrosion des métaux plus nobles que l'hydrogène par les bains aqueux acides.

L'iodure de potassium s'avère une substance préférée pour inhiber la corrosion de tels métaux.

Des exemples d'alliages pour lesquels il est opportun d'ajouter un tel inhibiteur de corrosion aux bains aqueux acides sont les
5 cupronickels qui sont des alliages de nickel et de cuivre contenant généralement de 70 à 85% de cuivre et de 15 à 30% de nickel (Traité de Métallurgie Structurale - A. De Sy et J. Vidts - Dunod - 1962 - p.184).

L'intérêt de l'invention va apparaître au cours de la description
10 suivante de quelques exemples d'application en référence aux dessins annexés, qui sont trois diagrammes reproduisant respectivement les résultats des essais décrits aux exemples.

Dans chacun des exemples d'application qui vont suivre, on a d'abord examiné l'influence que la présence des ions ferriques dans
15 un bain d'acide chlorhydrique contenant du chlorure de laurylpyridinium exerce sur la corrosion d'un matériau métallique choisi. On a ensuite examiné l'influence bénéfique que l'addition de ferrocyanure de potassium dans un tel bain exerce sur la protection du matériau contre la corrosion.

20 A cet effet, on a utilisé une cellule de mesure électrochimique comprenant une électrode de travail, exécutée dans le matériau étudié et immergée dans une solution aqueuse normale d'acide chlorhydrique, contenant, par kg, 100 mg du produit connu sous le nom "Dehyquart C" (Henkel Int. GmbH) qui consiste principalement en du
25 chlorure de laurylpyridinium.

L'électrode de travail consistait en un barreau cylindrique dont la surface en contact avec le bain avait une aire égale à 10 cm².

Exemple 1

30 L'essai a été exécuté avec une électrode de travail en acier ordinaire.

Au cours d'une première phase de l'essai, on a procédé à cinq additions consécutives de chlorure ferrique hexahydraté dans la solution de la cellule de mesure. Les additions consécutives de
35 chlorure ferrique ont été réglées pour amener la teneur en ions

ferriques dans la solution successivement également à 10, 30, 100, 300 et 1000 mg/kg.

A l'issue de chaque addition de chlorure ferrique, on a mesuré, par une méthode potentiométrique, d'une part l'intensité du courant dans l'électrode qui est une mesure de sa vitesse de corrosion, et, d'autre part, le potentiel d'équilibre de l'électrode dans le bain, par rapport à l'électrode de référence au calomel, saturée en KCl. Les résultats sont consignés au tableau I ci-dessous.

TABLEAU I

Concentration du bain en ions Fe^{3+} (mg/kg)	Courant ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Potentiel (mV)
10	11	-425
30	40	-418
100	190	-383
300	725	-323
1000	2250	-280

A l'issue de la première phase de l'essai, on a entamé immédiatement la seconde phase de l'essai, au cours de laquelle on a procédé à cinq additions consécutives de ferrocyanure de potassium trihydraté dans la solution de la cellule de mesure. Les additions consécutives de ferrocyanure de potassium ont été réglées de manière que sa teneur résiduelle en ions ferriques soit ramenée successivement à 300, 100, 30, 10 et 0 mg/kg. Les résultats de cette seconde phase de l'essai sont mentionnés au tableau II.

TABLEAU II

Concentration du bain en ions résiduels Fe^{3+} (mg/kg)	Courant ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Potentiel (mV)
300	850	-316
100	260	-372
30	60	-400
10	35	-405
0	20	-409

Les résultats des deux phases de l'essai sont reproduits au diagramme de la figure 1, dans lequel l'échelle des abscisses représente le potentiel d'équilibre de l'électrode de travail de la cellule de mesure, exprimé en mV et l'échelle des ordonnées est une
5 échelle logarithmique de l'intensité du courant électrique dans l'électrode de travail exprimée en μA par cm^2 de la surface immergée de l'électrode. La courbe en trait ininterrompu reproduit les résultats de la première phase de l'essai et montre l'action défavorable des ions ferriques sur la corrosion de l'électrode. La
10 courbe en trait interrompu reproduit les résultats de la seconde phase de l'essai : elle montre, d'une part, que l'influence nuisible des ions ferriques est inhibée par des additions de ferrocyanure de potassium et, d'autre part, que l'addition du ferrocyanure de potassium fait décroître le potentiel d'équilibre du métal
15 vers une valeur limite fixe.

Exemple 2

On a répété les deux phases de l'essai de l'exemple 1 avec une électrode de travail en acier de nuance 316 L (normes A.S.T.M.) qui est un acier inoxydable austénitique de composition pondérale
20 suivante (Techniques de l'Ingénieur - Métallurgie -Vol. I - Form. M 323 - 17 -1974) :

- 12 -

5

C : max. 0,03%
 Mn : max. 2,0%
 Si : max. 1,0%
 P : max. 0,045%
 S : max. 0,030%
 Cr : 16,0-18,8%
 Ni : 10,0-14,0%
 Mo : 2,0- 3,0%

Les résultats des deux phases de l'essai sont consignés aux
10 tableaux III et IV et reportés sur le diagramme de la figure 2.

TABLEAU III

Concentration du bain en ions Fe^{3+} (mg/kg)	Courant ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Potentiel (mV)
10	25	-294
30	70	-286
100	220	-275
300	625	-257
1000	1900	-177

TABLEAU IV

Concentration du bain en ions résiduels Fe^{3+} (mg/kg)	Courant ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Potentiel (mV)
300	500	-268
30	75	-290
0	1,05	-299

Exemple 3

Les deux phases successives de l'essai de l'exemple 1, ont été répétées en utilisant cette fois des électrodes de travail en alliage connu sous le nom Monel 400 (Huntington Alloy Products Division et International Nickel Company Inc.) qui est un alliage de nickel et de cuivre ayant la composition pondérale suivante (Römpfs Chemie - Lexikon, 1974) :

	Ni (+Co) :	$\geq 63\%$
	Mn :	2%
10	C :	0,3%
	Fe :	2,5%
	S :	0,024%
	Si :	0,5%
	Cu :	solde

15 Les résultats des deux phases de l'essai sont consignés respectivement aux tableaux V et VI et reportés sur le diagramme de la figure 3.

TABLEAU V

Concentration du bain en ions Fe^{3+} (mg/kg)	Courant ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Potentiel (mV)
10	9	-160
30	25	-141
100	68	-124
300	205	-80
1000	525	-35

TABLEAU VI

Concentration du bain en ions résiduels Fe^{3+} (mg/kg)	Courant ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Potentiel (mV)
300	140	-82
100	60	-110
30	21	-142
10	14	-154

RE V E N D I C A T I O N S

1 - Procédé pour inhiber la corrosion au contact d'un bain aqueux contenant un acide minéral et du chlorure d'alkylpyridinium d'une installation en un métal moins noble que l'hydrogène dans le
5 bain ou en alliage contenant un tel métal, caractérisé en ce qu'on ajoute au bain un complexe cyanuré soluble capable de former un composé insoluble par réaction avec des ions ferriques du bain, le complexe cyanuré étant ajouté au bain en une quantité réglée entre celle nécessaire pour maintenir dans le bain au contact de l'instal-
10 lation une concentration en ions ferriques égale à 30 mg/kg et celle strictement nécessaire pour y obtenir une concentration nulle en ions ferriques.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre un complexe cyanuré soluble qui est tétravalent.

15 3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on met en oeuvre du ferrocyanure.

4 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le complexe ferrocyanure est ajouté au bain à l'état de ferrocyanure de potassium.

20 5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on règle la quantité du complexe cyanuré soluble ajoutée au bain en sorte d'y maintenir la concentration en ions ferriques comprise entre 5 et 1 mg/kg.

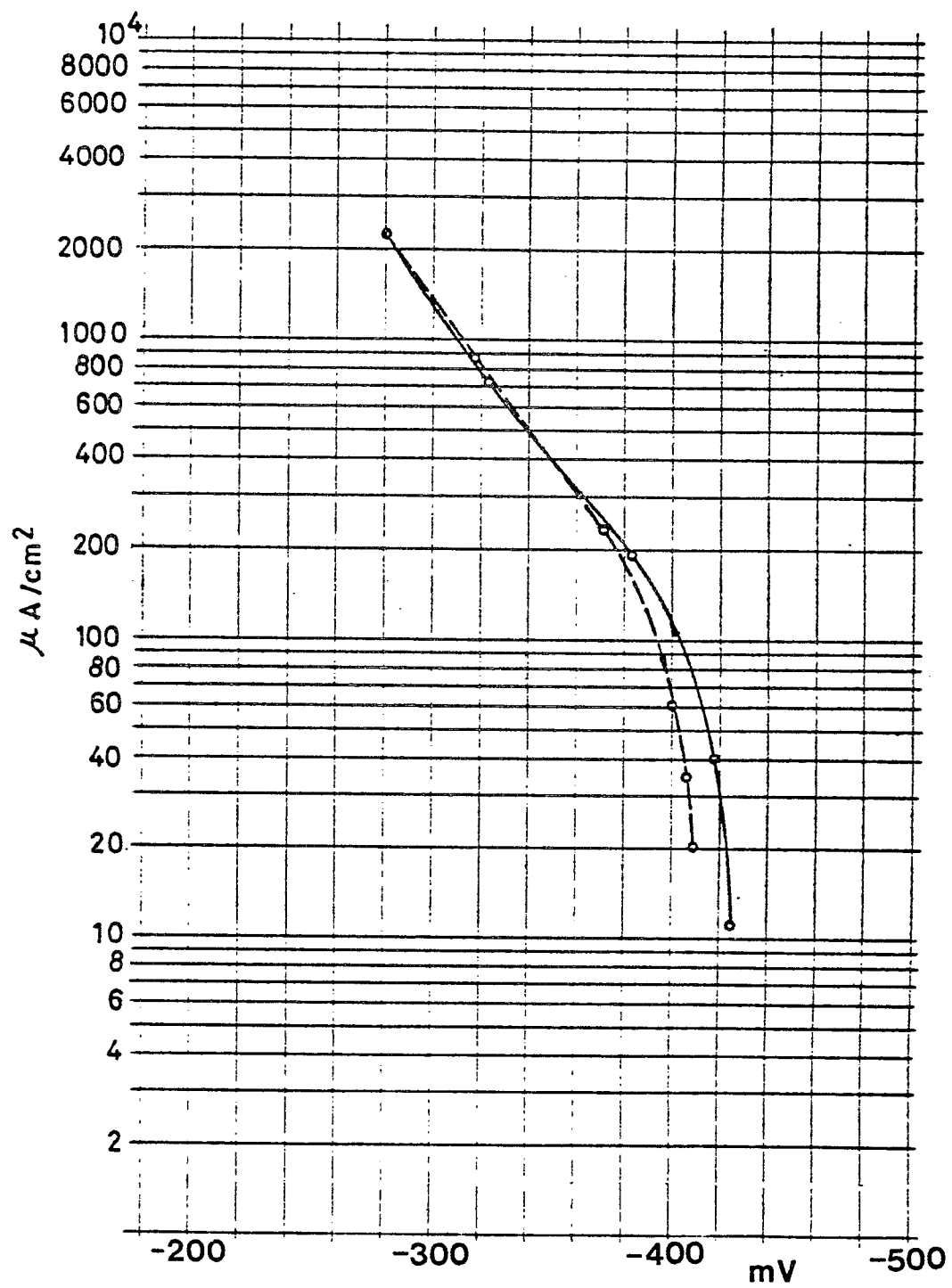
25 6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on règle la quantité de complexe cyanuré soluble ajoutée au bain par une mesure du potentiel du matériau de l'installation.

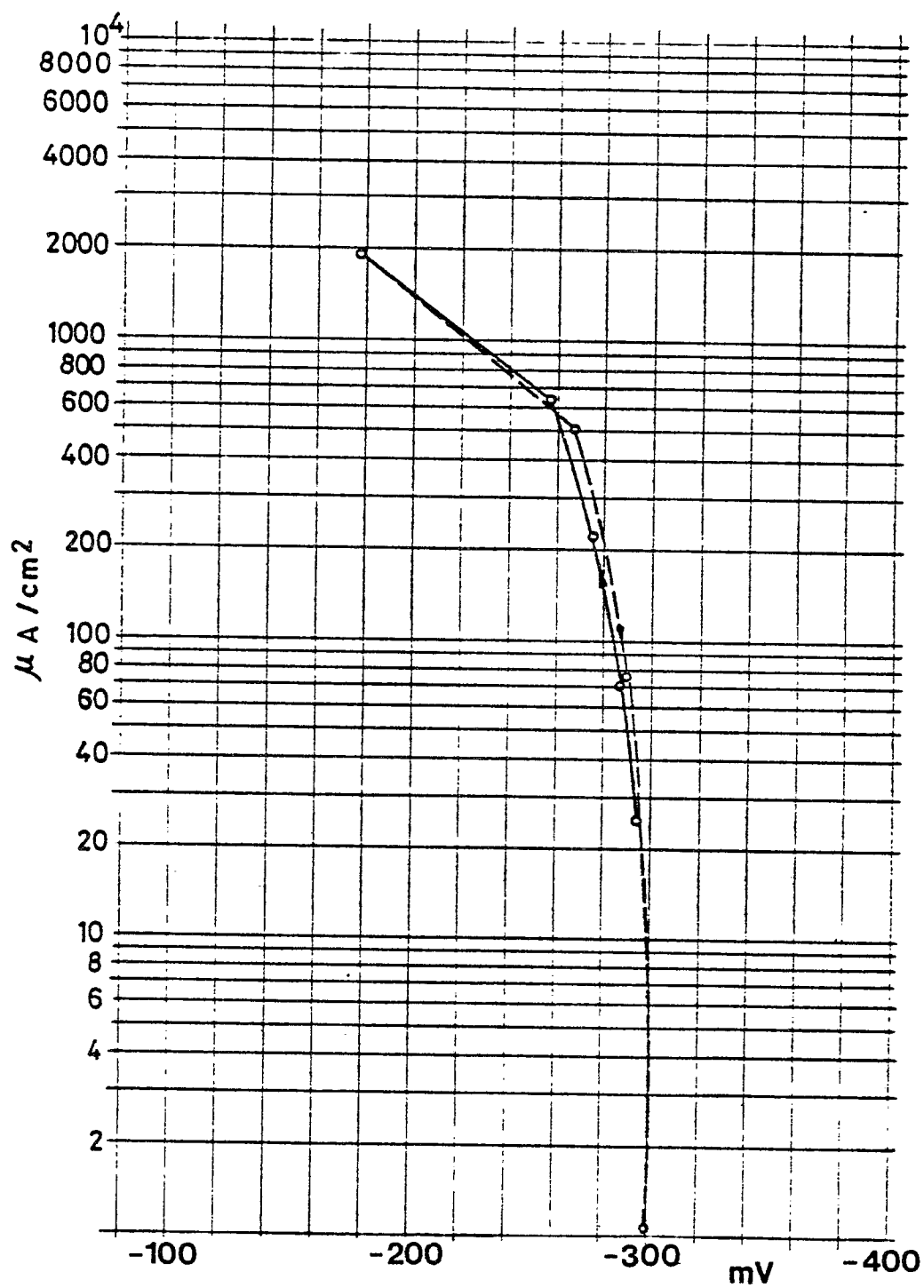
7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre comme acide minéral de
30 l'acide chlorhydrique.

8 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'on utilise comme bain une solution normale d'acide chlorhydrique contenant de 75 à 200 mg de chlorure d'alkylpyridinium.

9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le chlorure d'alkylpyridinium est choisi parmi ceux dérivés d'alkanes possédant de 12 à 18 atomes de carbone.

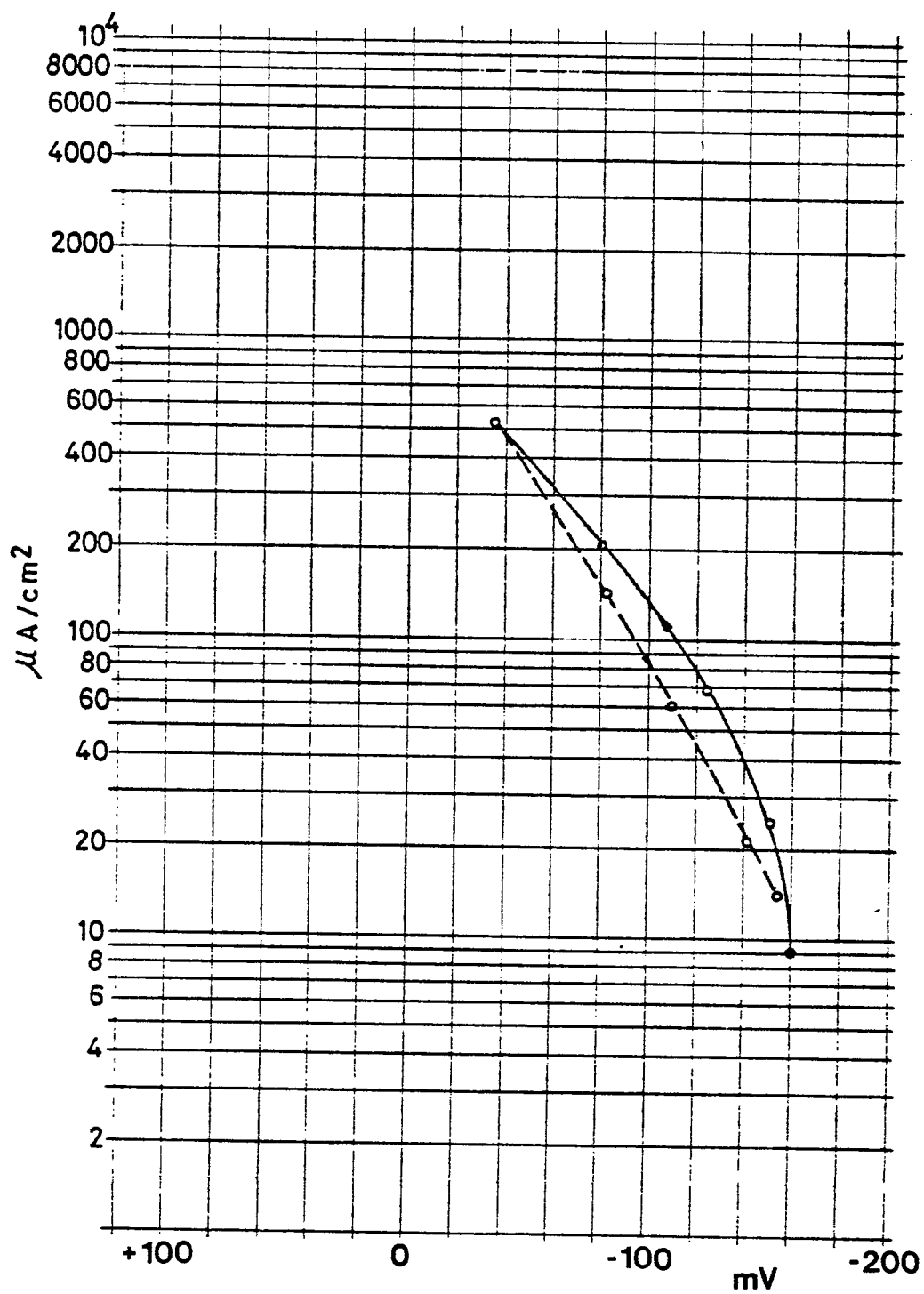
10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, 5 caractérisé en ce que l'installation comporte du chrome, du zinc, du fer, du cobalt, du nickel ou un alliage de ces métaux.

$1/3$ **FIG 1**

^{2/3}
FIG 2

3/3

FIG 3





DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 3)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	
D	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 85, 1976 page 205, réf. 97486d Columbus, Ohio, US V.S. KOTSUR et al.: "Paste for removing corrosion products from the surface of carbon steels" & Khim. Neft. Mashinostr. 1976, (4), 23-4 * Totalité *	1-4	C 23 G 1/04 C 23 F 11/04
A	FR - A - 1 037 300 (HENKEL) & LU - A - 30 914 & BE - A - 504 269 & NL - A - 79 915 & CH - A - 294 352 & DE - C - 843 636 & GB - A - 702 946		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 3) C 23 F 11/04 C 23 G 1/04 C 23 G 1/06 C 23 F 11/18 C 23 G 1/08
A	FR - A - 1 182 531 (POOR & CO)		
A	DE - A - 1 517 569 (SATEB)		
			CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES
			X: particulièrement pertinent A: arrière-plan technologique O: divulgation non-écrite P: document intercalaire T: théorie ou principe à la base de l'invention E: demande faisant interférence D: document cité dans la demande L: document cité pour d'autres raisons
			&: membre de la même famille, document correspondant
☒ Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examineur	
La Haye	17-12-1980	TORFS	