

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

**0 162 491**  
**A1**

(12)

# DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 85200527.1

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 23 F 15/00**  
**C 23 G 1/02**

(22) Date de dépôt: 04.04.85

(30) Priorité: 16.04.84 FR 8406098

(43) Date de publication de la demande:  
27.11.85 Bulletin 85/48

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

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

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

(72) Inventeur: **Lefèvre, Pierre**  
Rue J.B. Serkeyn, 63  
B-1090 Bruxelles(BE)

(72) Inventeur: **Balthasart, Dominique**  
Avenue Mutsaard, 74  
B-1020 Bruxelles(BE)

(54) Procédé pour inhiber la corrosion d'une masse métallique au contact d'un bain acide contenant des ions ferriques.

(57) Procédé pour inhiber la corrosion d'une masse métallique (2) au contact d'un bain acide (3) contenant des ions ferriques, selon lequel on fait circuler une partie au moins du bain (3) à travers un empilage de feutres (10) en carbone ou en graphite, alternant avec des corps solides en fer ou en alliage du fer (9). Le procédé s'applique au décapage de produits métallurgiques en acier dans des bains d'acide chlorhydrique.

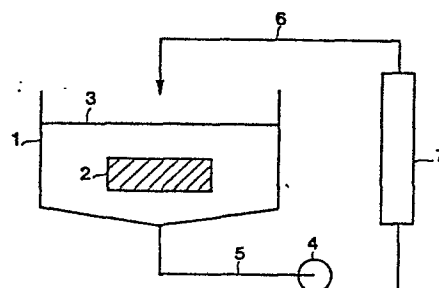


Fig. 1

1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65  
66  
67  
68  
69  
70  
71  
72  
73  
74  
75  
76  
77  
78  
79  
80  
81  
82  
83  
84  
85  
86  
87  
88  
89  
90  
91  
92  
93  
94  
95  
96  
97  
98  
99  
100

Procédé pour inhiber la corrosion d'une masse métallique  
au contact d'un bain acide contenant des ions ferriques

Cas S. 84/6

SOLVAY & Cie (Société Anonyme)

La présente invention est relative à un procédé pour inhiber la corrosion de masses métalliques au contact de bains acides contenant des ions ferriques par exemple une installation industrielle soumise à une opération de désincrustation, ou des produits  
5 métallurgiques soumis à une opération de décapage.

Il est connu de traiter des installations métalliques avec des bains acides, notamment dans le but de les décaper ou de les désincru-  
10 ster. Ces techniques de décapage et de désincrustation sont d'exploitation courante dans l'industrie, où on les utilise notamment pour le détartrage des chaudières en acier et pour la désin-  
crustation 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'ammo-  
niaque.

15 Il est par ailleurs de pratique courante, dans l'élaboration des produits métallurgiques, de soumettre ceux-ci à une opération finale de décapage dans un bain acide. C'est principalement le cas des produits de laminage en acier ordinaire, et plus spécialement de ceux issus du laminage à froid tels que les feuilards et les  
20 fils tréfilés.

Il est de pratique courante d'incorporer des inhibiteurs de corrosion aux bains. Des inhibiteurs de corrosion communément uti-  
lisés à cet effet sont les chlorures d'alkylpyridinium, l'hexaméthyl-  
lènetétramine et les composés organiques comprenant des groupements  
25 sulfonium. On a toutefois observé, en pratique, que malgré la présence d'inhibiteurs de corrosion dans les bains acides, ceux-ci

provoquent malgré tout une corrosion rapide des masses métalliques traitées. Cette corrosion serait imputable à la présence d'oxydants dans le bain principalement des ions ferriques. Pour remédier à cet inconvénient, on a déjà préconisé d'ajouter des réducteurs au bain, par exemple du chlorure stanneux, en plus des inhibiteurs de corrosion. L'utilisation de réducteurs dans le bain est généralement onéreuse, surtout dans le cas de bains non désaérés car on enregistre alors une perte appréciable en réducteurs, due à leur consommation intempestive par l'oxygène du bain, cette consommation étant d'autant plus importante que la température est plus élevée. Il s'ensuit par ailleurs une augmentation de la contamination du bain par les réducteurs dont certains, en particulier les ions stanneux, sont généralement jugés dangereux pour l'écologie, notamment lorsque les bains résiduels sont évacués dans des lacs ou des cours d'eaux.

L'invention vise à remédier aux inconvénients précités, en fournissant un procédé pour inhiber la corrosion de masses métalliques au contact de bains acides contenant des ions ferriques, qui soit fiable, économique et inoffensif pour l'environnement.

L'invention concerne dès lors un procédé pour inhiber la corrosion d'une masse métallique au contact d'un bain acide contenant des ions ferriques; selon l'invention, on fait circuler une partie au moins du bain à travers un empilage de feutres en carbone ou en graphite, alternant avec des corps solides en fer ou en alliage de fer.

Le procédé selon l'invention s'applique à tout bain acide contenant des ions ferriques, capable de provoquer une oxydation électrochimique de la masse métallique dans les conditions d'utilisation du bain. Les ions ferriques présents dans le bain peuvent provenir de sources très diverses telles que, par exemple, de couches oxydées à la surface de la masse métallique, d'une corrosion du circuit de manutention du bain, d'une incrustation à la surface de la masse métallique, d'impuretés présentes dans le bain acide; dans le cas de bains acides aqueux, des ions ferriques peuvent

parfois être apportés par l'eau utilisée pour la préparation du bain.

Dans le procédé selon l'invention, il convient évidemment d'éviter que la masse métallique traitée dans le bain soit couplée  
5 à l'empilage.

On peut faire usage de divers modes de traitement du bain dans l'empilage. Selon un premier mode de traitement, on prélève périodi-  
quement une fraction du bain et on la fait circuler à travers l'empilage pendant un temps prédéterminé suffisant pour réduire une  
10 partie au moins des ions ferriques qu'elle contient; la fraction est ensuite renvoyée dans le bain. Selon un second mode de traitement, qui est préféré, on fait circuler la totalité du bain à travers l'empilage, selon un débit réglé pour qu'à la sortie de l'empilage, sa teneur en ions ferriques soit tombée au-dessous  
15 d'une valeur prédéterminée. Dans ce mode de traitement préféré, le bain peut être mis à circuler à travers l'empilage périodiquement ou de manière continue.

On règle généralement le traitement du bain dans l'empilage, de manière que la quantité résiduelle d'ions ferriques dans le bain  
20 en contact avec la masse métallique n'excède pas 300 mg/l, de préférence 200 mg/l. Des teneurs résiduelles n'excédant pas 150 mg/l sont conseillées, notamment celles comprises entre 1 et 100 mg/l.

Dans une forme d'exécution avantageuse du procédé selon l'invention, on met en oeuvre un empilage dans lequel les feutres sont  
25 formés de fibres dont le diamètre n'excède pas 25 microns, de préférence 15 microns. On préfère mettre en oeuvre des empilages de corps en acier doux et de feutres en carbone non graphitique, dont le diamètre des fibres est compris entre 8 et 12 microns.

Les corps solides de l'empilage peuvent avoir tous profils  
30 permettant une grande surface de contact avec les feutres. Dans une forme de réalisation particulière de l'invention, on utilise un empilage dans lequel les corps solides en fer ou en alliage du fer sont des plaques qui alternent avec les feutres en carbone ou en graphite.

Dans une forme d'exécution préférée du procédé selon l'invention, on met en oeuvre un empilage dans lequel les corps solides sont des plaques perforées et on fait circuler le bain à travers l'empilage, dans une direction transversale aux plaques et aux feutres. Dans le cas de grandes installations mettant en oeuvre des volumes de bain importants, il peut être avantageux de faire usage de plusieurs empilages disposés en dérivation sur le sens de circulation du bain.

Le procédé selon l'invention s'applique également aux bains acides contenant un inhibiteur de corrosion. Celui-ci peut-être, par exemple, du chlorure d'alkylpyridinium qui est avantageusement sélectionné parmi ceux dérivés d'alkanes possédant de 10 à 18 atomes de carbone. Dans le cas de bains d'acide chlorhydrique, on peut par exemple mettre en oeuvre du chlorure de cétyle-, de myristyle- ou de laurylpyridinium, en quantité réglée entre 0,5 et 5000 mg par kg du bain, de préférence entre 2 et 500 mg/kg. D'autres exemples d'inhibiteurs de corrosion utilisables dans les bains traités par le procédé selon l'invention sont l'hexaméthylènetétramine et le formol.

Le procédé selon l'invention s'applique à toute masse métallique traitée dans un bain acide contenant des ions ferriques susceptible d'attaquer la masse métallique. Il s'applique notamment aux masses métalliques comprenant du fer, du chrome, du zinc, du cobalt, du nickel ou un alliage contenant au moins un de ces métaux. Il trouve une application spécialement intéressante dans le cas de masses métalliques traitées avec des bains aqueux d'acide minéral contenant des ions ferriques. Il est notamment applicable à la désincrustation, au moyen de tels bains, d'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. D'autres exemples d'application sont la désincrustation de la zone de réfrigération des colonnes en acier ou en fonte servant à la cristallisation de bicarbonate de sodium dans le procédé de fabrication de la soude à l'ammoniaque, l'élimi-

nation d'incrustations de carbonate de calcium des chaudières en acier, la manutention d'acides minéraux en solution aqueuse dans des canalisations ou des réservoirs en acier ou en fonte, le décapage de produits métallurgiques tels que des toles, des barres, des  
5 poutrelles ou des rails en acier ordinaire, et tout spécialement le décapage des produits du laminage à froid destinés à un traitement de galvanisation, tels que feuillards et fils tréfilés. Dans ces diverses applications, le bain acide peut par exemple être une solution aqueuse d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique. Les  
10 solutions aqueuses contenant de 0,01 à 6 moles d'acide chlorhydrique par litre conviennent généralement bien.

L'intérêt de l'invention va apparaître au cours de la description suivante de quelques exemples d'application, en référence aux dessins annexés.

15 La figure 1 est un schéma d'une installation mettant en oeuvre une forme de réalisation particulière du procédé selon l'invention;

La figure 2 montre un détail de l'installation de la figure 1, à plus grande échelle et en section transversale verticale;

Les figures 3 à 5, sont des diagrammes reproduisant des résultats d'essais.  
20

Dans ces figures, des mêmes notations de référence désignent des éléments identiques.

L'installation schématisée à la figure 1 comprend une cuve de décapage 1, contenant une masse en acier ordinaire ou en fonte 2 à  
25 décaper. Celle-ci consiste par exemple en un empilage de bobines de fils tréfilés ou de feuillards. Le décapage est assuré au moyen d'un bain 3 constitué d'une solution normale d'acide chlorhydrique.

La cuve de décapage est reliée, par l'intermédiaire d'une pompe 4 et de canalisations 5 et 6, à une cellule de traitement 7.  
30 Celle-ci est formée (fig. 2) d'une chambre tubulaire verticale 8 contenant un empilage de disques perforés horizontaux en acier 9, alternant avec des feutres horizontaux 10 en fibres de carbone non graphitique. Les disques 9 sont traversés de perforations verticales tubulaires 11.

Pendant le décapage de la masse métallique 2 dans le bain 3, des ions ferriques sont libérés de manière continue dans le bain 3. Selon l'invention, on fait circuler le bain 3 de la cuve 1 dans la cellule 7, via les canalisations 5 et 6 et la pompe 4. La mise en circulation du bain 3 dans la cellule 7 peut être opérée de manière périodique ou de manière continue. Dans la cellule 7, le bain circule dans les perforations 11 au contact des disques 9 et à travers les feutres 10, et les ions ferriques sont réduits en ions ferreux. En réglant convenablement le débit du bain 3 dans la cellule 7, il est possible de compenser la quantité d'ions ferriques qui sont libérés dans le bain 3, dans la cuve 1, par une réduction d'une quantité équivalente d'ions ferriques dans la cellule 7.

Les exemples d'application qui vont suivre vont mettre en évidence l'intérêt du procédé selon l'invention. Dans ces exemples, on a mis en oeuvre un volume de 10 l d'une solution aqueuse quatre fois normale d'acide chlorhydrique contenant 10 g d'ions ferriques par litre, et on l'a fait transiter en permanence à travers un empilage de disques métalliques perforés, l'aire de la section transversale de chaque disque étant de 20 cm<sup>2</sup>. On a mesuré la variation, en fonction du temps, de la concentration en ions ferriques du bain. On a fait usage à cet effet, d'une cellule de mesure électrochimique comprenant une électrode tournante en platine et une contre-électrode fixe en platine, immergées dans le bain d'acide chlorhydrique, et une électrode de référence au calomel, saturée en KCl; au moyen d'un circuit potentiostatique, on a maintenu l'électrode tournante à un potentiel constant de - 150 mV par rapport à l'électrode de référence et on a mesuré l'intensité du courant électrique dans la cellule de mesure, qui est sensiblement proportionnelle à la concentration des ions ferriques.

Aux diagrammes des figures 3 à 5, l'échelle des abscisses mentionne le temps, en minutes, et l'échelle des ordonnées indique la concentration du bain en ions ferriques, exprimée en g/l.

#### Exemple 1 (exemple de référence)

L'empilage a consisté en treize disques de fonte alternant avec des anneaux en polychlorure de vinyle.

Le débit de la solution à travers l'empilage a été de 150 l/h. Les résultats de l'essai sont reproduits sur la courbe (12) du diagramme de la figure 3.

Exemples 2 (conforme à l'invention)

5 On a répété l'ensemble des conditions opératoires de l'essai de l'exemple 1, dans lequel on a remplacé l'empilage des disques de fonte par un empilage de treize disques perforés en fonte alternant avec douze feutres en graphite. Les résultats de l'essai sont matérialisés par la courbe (13) du diagramme de la figure 3. On  
10 observe qu'à l'issue de 55 minutes d'essai, la concentration du bain en ions ferriques tombe sous 1 % de sa valeur initiale.

Exemple 3, 4 et 5 (conformes à l'invention)

Dans chacun de ces exemples, on a mis en oeuvre un empilage de disques en acier perforés (d'aire égale à 20 cm<sup>2</sup>) alternant avec  
15 des feutres en graphite. Le nombre de feutres en graphite a été respectivement de 6 dans l'exemple 3 et de 12 dans l'exemple 4. Dans l'exemple 5, on a fait usage de deux empilages de 13 disques (et 12 feutres), les deux empilages étant montés en dérivation sur le circuit de la solution d'acide chlorhydrique. Le débit de la  
20 solution a été de 200 l/h dans chaque essai.

Les résultats des essais sont reproduits au diagramme de la figure 4, où les courbes (14), (15) et (16) concernent respectivement les essais des exemples 3, 4 et 5. On y observe que le nombre de disques mis en oeuvre dans la cellule électrochimique a  
25 une incidence directe sur l'inhibition de la corrosion; dans le cas de l'exemple 5, la concentration résiduelle en ions ferriques tombe déjà sous 1 % de sa valeur initiale, à l'issue de 17 minutes de traitement.

Exemples 6, 7 et 8 (conformes à l'invention)

30 Dans chacun de ces exemples, on a mis en oeuvre un empilage de 13 disques en acier (et 12 feutres en carbone non graphitique), et on a fait varier le débit de la solution dans les empilages : 150 l/h dans l'exemple 6, 200 l/h dans l'exemple 7 et 500 l/h dans l'exemple 8. Les résultats des essais sont reproduits au diagramme  
35 de la figure 5, où les courbes (17), (18) et (19) concernent respec-



tivement les exemples 6, 7 et 8. On y observe que, toutes autres choses restant égales, avec un débit de 500 l/h, la concentration résiduelle en ions ferriques du bain tombe sous 1 % de sa valeur de départ, déjà après 11 minutes de traitement.

5 Exemple 9 (conforme à l'invention)

On a répété les conditions de l'exemple 8, en utilisant deux empilages identiques (13 disques en acier et douze feutres en carbone) disposés en parallèle dans le circuit de la solution. Les résultats de l'essai sont reproduits par la courbe (20) du diagramme  
10 de la figure 5. On y observe que 8 minutes suffisent pour amener la teneur en ions ferriques du bain, de 10 g/l à 0,1 g/l.

Une comparaison des résultats des exemples 2 à 9 (conformes à l'invention) avec ceux de l'exemple 1 (essai de référence) fait apparaître immédiatement que le procédé selon l'invention permet de  
15 réaliser une inhibition rapide et efficace de la corrosion, celle-ci étant proportionnelle à la concentration résiduelle en ions ferriques du bain.

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

1 - Procédé pour inhiber la corrosion d'une masse métallique  
(2) au contact d'un bain acide (3) contenant des ions ferriques,  
caractérisé en ce qu'on fait circuler une partie au moins du bain  
(3) à travers un empilage (7) de feutres (10) en carbone ou en  
5 graphite, alternant avec des corps solides (9) en fer ou en alliage  
de fer.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les  
corps solides (9) sont des plaques.

3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'on  
10 met en oeuvre, dans l'empilage, des plaques (9) qui sont perforées  
et on fait circuler le bain (3) à travers l'empilage (7), transver-  
salement aux plaques (9) et aux feutres (10).

4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3,  
caractérisé en ce qu'on met en oeuvre des feutres (10) dont le  
15 diamètre des fibres est au maximum égal à 25 microns.

5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4,  
caractérisé en ce qu'on met en oeuvre un empilage (7) dans lequel  
les corps (9) sont en acier doux et les feutres (10), en carbone  
non graphitique.

20 6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5,  
caractérisé en ce que le bain (3) mis en oeuvre est un bain aqueux  
d'acide chlorhydrique.

7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6,  
caractérisé en ce qu'on règle la circulation du bain (3) dans  
25 l'empilage (7), de manière à maintenir dans le bain qui est en  
contact avec la masse métallique (2), une teneur en ions ferriques  
au maximum égale à 150 mg/l.

8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7,  
caractérisé en ce que la masse métallique (2) comprend du chrome,  
30 du zinc, du fer, du cobalt, du nickel ou un alliage contenant au  
moins un de ces métaux.

9 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que la masse métallique (2) est un produit métallurgique en acier ou en fonte.

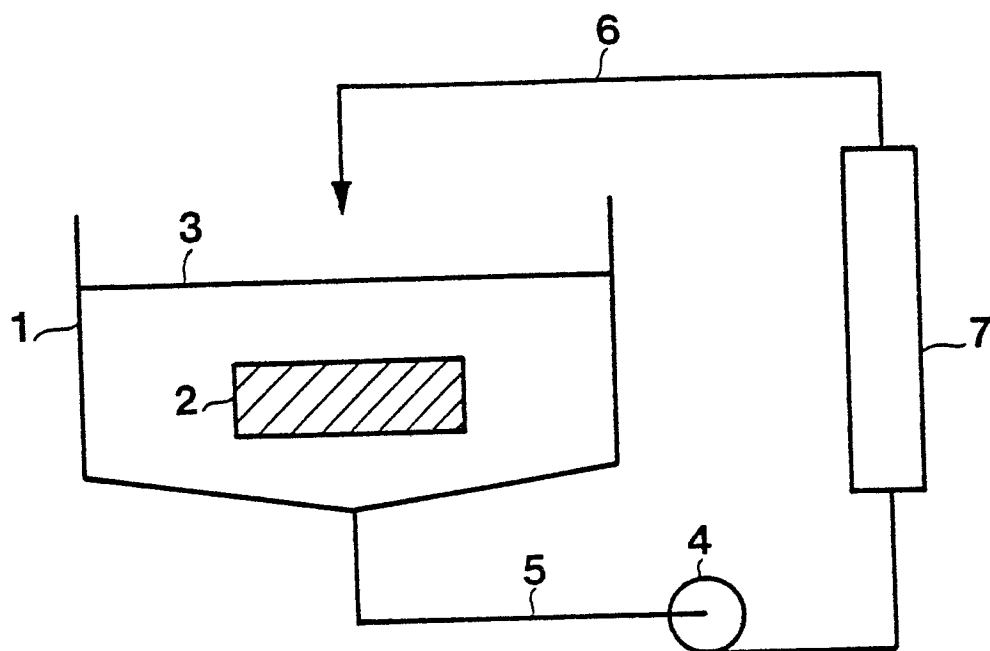


Fig. 1

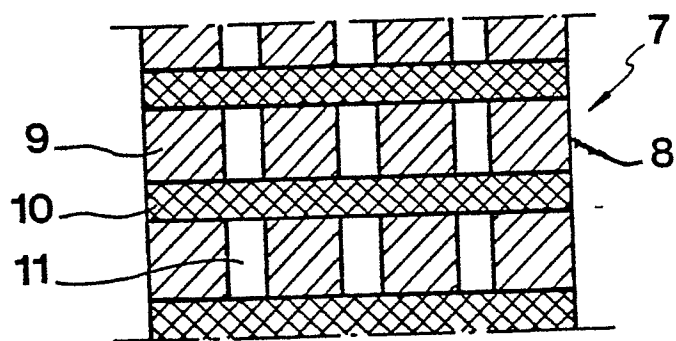


Fig. 2

2/4

0162491

Fig. 3

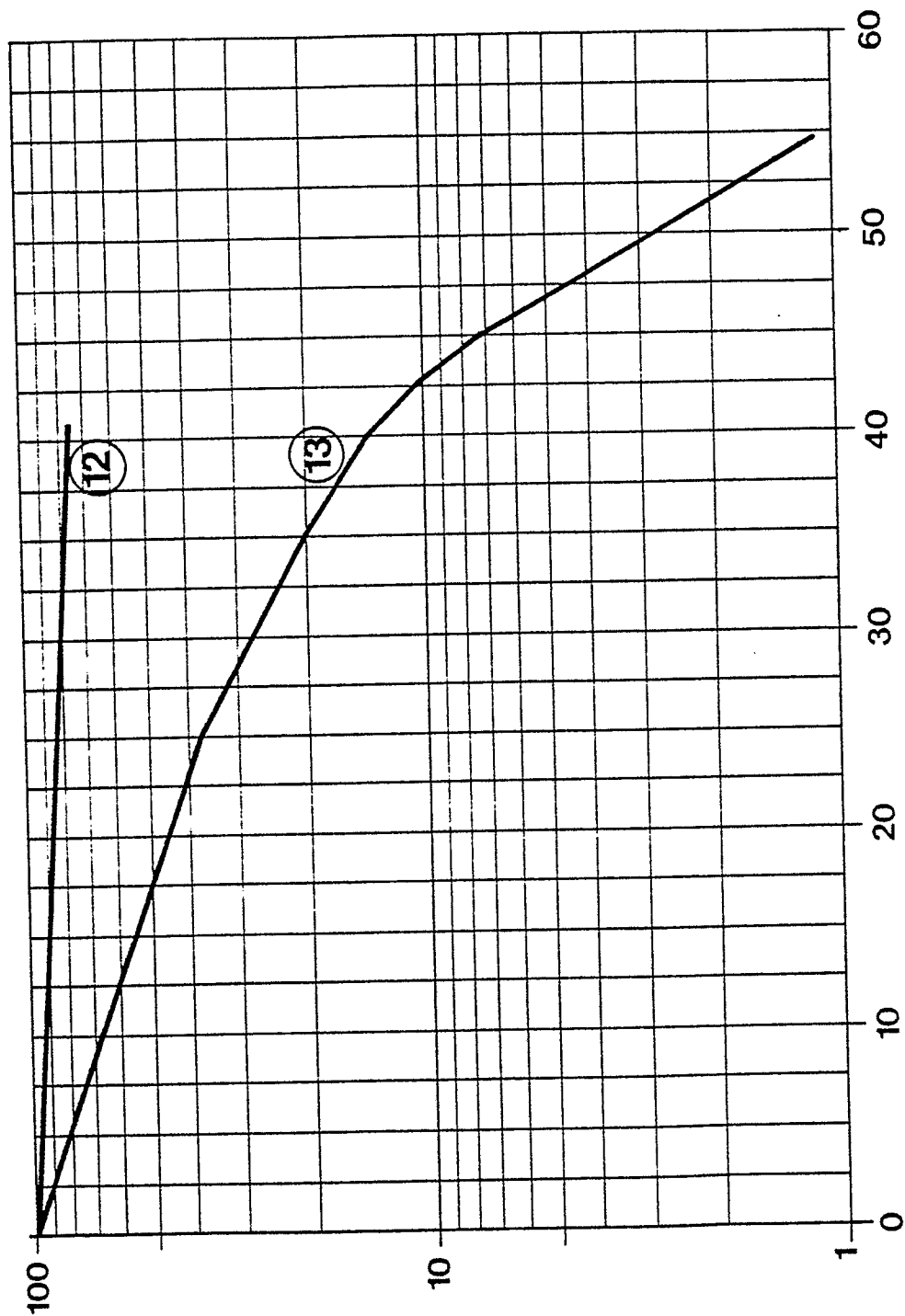
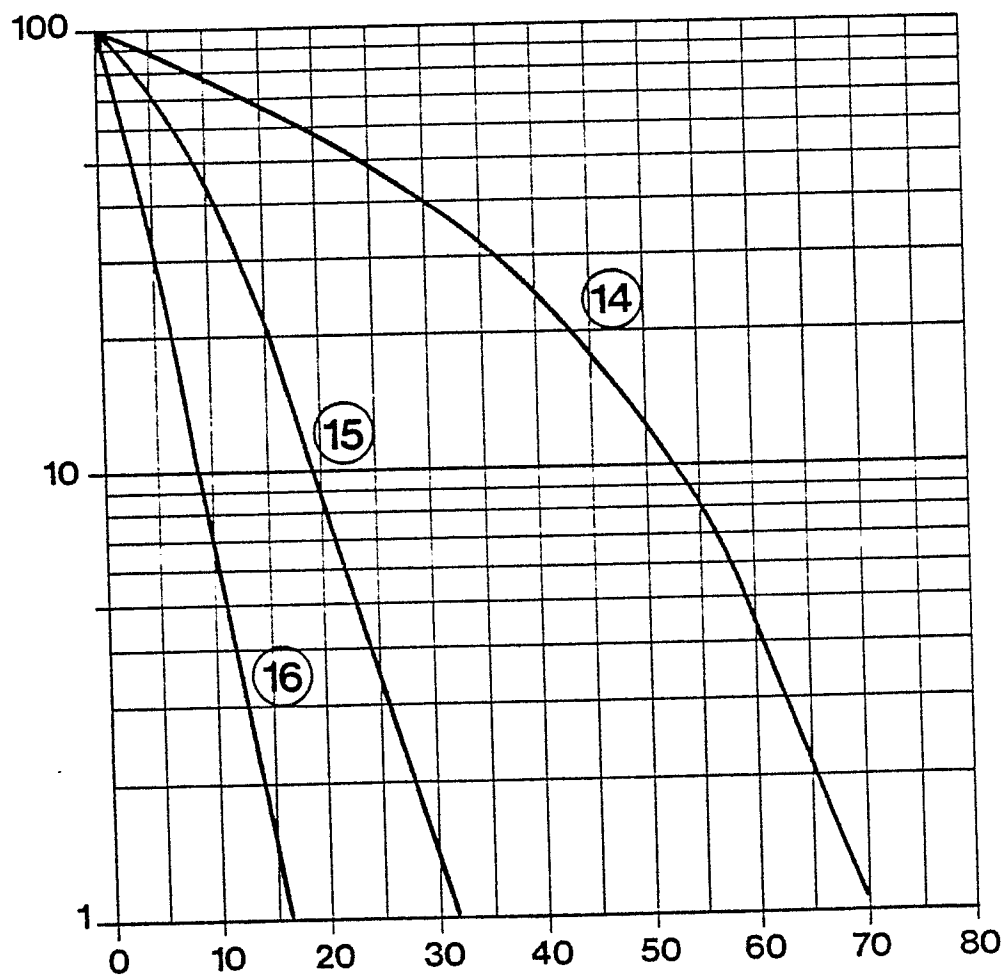
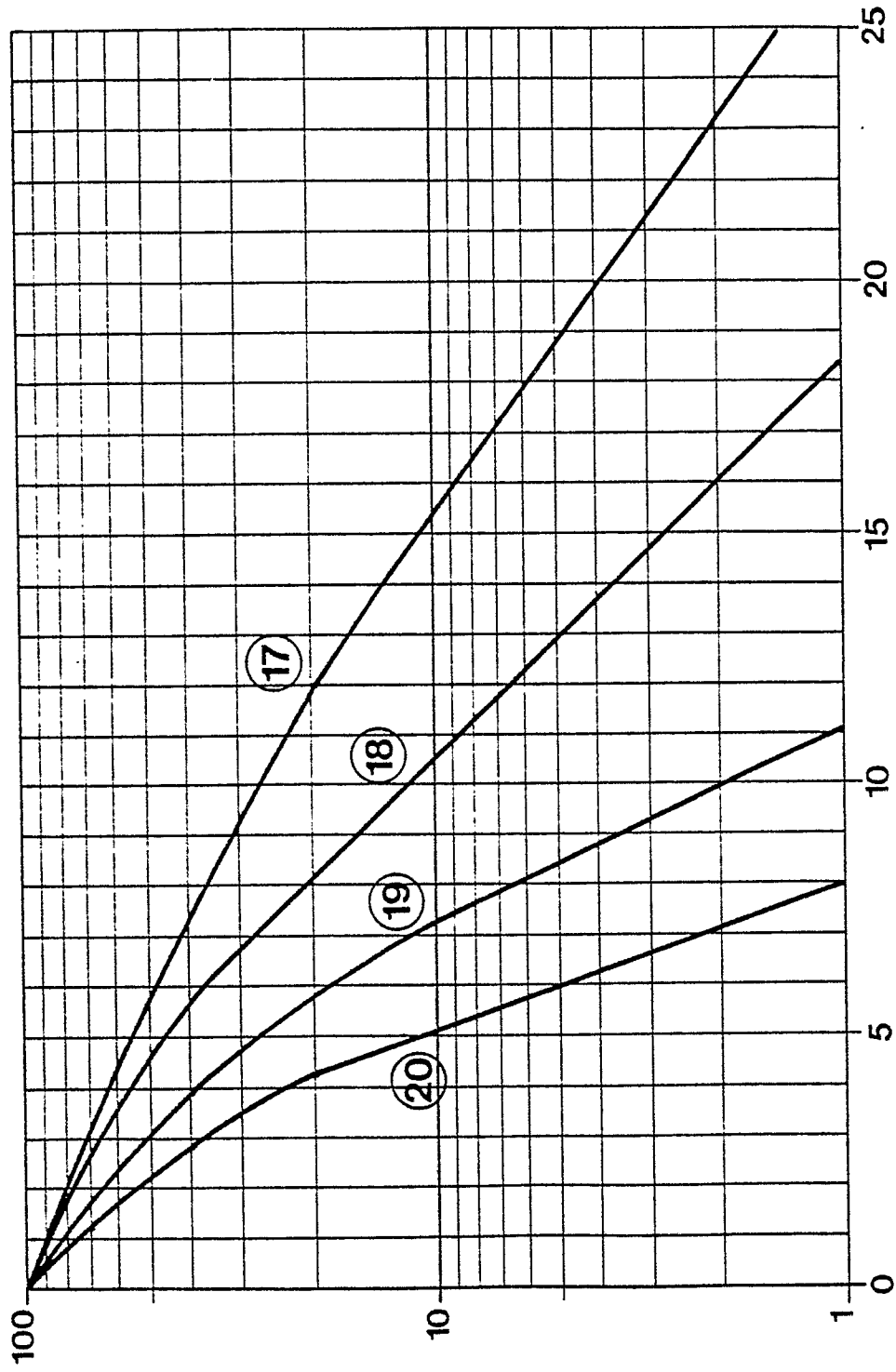


Fig. 4



$\frac{4}{4}$ 

Fig. 5





Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

**01 62491**  
Numero de la demande

EP 85 20 0527

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Catégorie                                                                                                                                                                                                                           | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes                                                                                                                         | Revendication concernée                                                                                                                                                                                                                                             | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)                                                                          |
| A                                                                                                                                                                                                                                   | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 83, no. 14, 6th octobre 1983, page 344, no 119514z, Columbus, Ohio, US; & JP - A - 75 02372 (SUMITOMO METAL INDUSTRIES) 25-01-1975<br>* Résumé, en entier; figures du brevet * | 1                                                                                                                                                                                                                                                                   | C 23 F 15/00<br>C 23 G 1/02                                                                                    |
| A                                                                                                                                                                                                                                   | ---<br>PATENTS ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 1, no. 54, 25th mai 1977, page 460 C 77; & JP - A - 52 15496 (MITSUBISHI DENKI K.K.) 02-05-1977<br>* Résumé, en entier *                                        | 1                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                |
| A                                                                                                                                                                                                                                   | ---<br>DE-A-2 457 235 (P. VODICKA)<br>* Revendication 2 *                                                                                                                                               | 1                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                |
| A                                                                                                                                                                                                                                   | ---<br>FR-A-1 425 820 (VERENIGDE KUNSTMESTFABRIEKEN MEKOG-ALBATROS NV)<br>-----                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                     | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)<br><br>C 23 F 15/00<br>C 23 G 1/00<br>C 01 G 49/00<br>B 01 J 19/00 |
| Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                |
| Lieu de la recherche<br>LA HAYE                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                         | Date d'achèvement de la recherche<br>24-07-1985                                                                                                                                                                                                                     | Examineur<br>TORFS F.M.G.                                                                                      |
| <b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b>                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                |
| X : particulièrement pertinent à lui seul<br>Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie<br>A : arrière-plan technologique<br>O : divulgation non-écrite<br>P : document intercalaire |                                                                                                                                                                                                         | T : théorie ou principe à la base de l'invention<br>E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date<br>D : cité dans la demande<br>L : cité pour d'autres raisons<br><br>& : membre de la même famille, document correspondant |                                                                                                                |