

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 82 18095

(54) Procédé permettant de lutter contre l'entartrage dans les chaudières à l'aide de polymères carboxyles.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). C 02 F 5/10.

(22) Date de dépôt 28 octobre 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : US, 5 novembre 1981, n° 318 665 et 28 mai 1982, n° 382 567.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 18 du 6-5-1983.

(71) Déposant : Société dite : NALCO CHEMICAL COMPANY. — US.

(72) Invention de : Walter F. Lorenc, John A. Kelly et Frederick S. Mandel.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Jacques Peuscet, conseil en brevets,
3, square de Maubeuge, 75009 Paris.

1

PROCEDE PERMETTANT DE LUTTER CONTRE L'ENTARTRAGE DANS LES CHAUDIERES A L'AIDE DE POLYMERES CARBOXYLES.

Un des problèmes les plus importants dans le traitement des eaux de chaudières consiste à établir des programmes simples, faciles à contrôler et faciles à régler. L'idéal serait de trouver un produit capable d'empêcher l'entartrage, de fournir une protection aux surfaces de transfert de chaleur et de protéger les systèmes à condensat. Toutefois, les pratiques de l'état actuel de la technique n'ont pas permis de résoudre ce problème. Des programmes de chélation, par exemple, sont capables d'éliminer les dépôts résultant de la dureté de l'eau. Il est connu, toutefois, qu'ils sont une cause de corrosion dans certaines conditions. Bien que les agents chélateurs soient capables de solubiliser les ions métalliques de dureté, leur forte affinité envers les ions de fer peut être en réalité le mécanisme de corrosion. Des agents chélateurs résiduels en excès peuvent non seulement empêcher la formation de magnétite, mais aussi dépouiller la chaudière de ses pellicules protectrices de magnétique.

Le but de la présente invention est de :

- (1) développer des programmes fournissant une prévention exceptionnelle contre le tartre sans le potentiel de corrosion ;
- (2) développer des programmes fournissant des capacités de prévention de l'entartrage similaires à celles des agents chélateurs sans le potentiel de corrosion associé aux utilisations d'agents chélateurs.

On atteint ces buts en utilisant certains polymères vinyliques anioniques solubles dans l'eau dans une plage particulière de dosage, isolément ou conjointement avec certains dispersants polymères solubles dans l'eau à bas poids moléculaire, comprenant des polymères dispersant la dureté contenant des groupes sulfonate.

L'invention fournit un procédé de traitement

de la dureté présente dans les eaux de chaudière et du tartre formé sur les surfaces de transfert de chaleur en contact avec ces eaux afin d'empêcher et d'enlever le tartre causé par cette dureté, selon lequel on traite ces eaux

5 au moyen d'un polymère vinylique anionique soluble dans l'eau contenant au moins 30%, de préférence 70 à 100% (en poids) de fonctionnalité carboxylate, ce polymère ayant un poids moléculaire (poids moléculaire moyen) compris entre 500 et 50 000, la quantité de ce polymère étant suffisante

10 pour fournir entre 1 et 30 ppm pour la dureté présente dans les eaux des chaudières. Par le terme "dureté", il y a lieu de comprendre que sont inclus les composés solubles et insolubles du calcium, du magnésium, du fer, du cuivre, de l'aluminium et similaires.

15 En plus des caractéristiques ci-dessus, le polymère vinylique anionique soluble dans l'eau doit aussi réagir avec les ions de dureté pour les séquestrer. La séquestration doit être d'une importance telle qu'elle donne un indice de chélation d'au moins 200, comme mesuré par des électrodes

20 à ions spécifiques.

Dans un mode de mise en oeuvre préféré de l'invention, le poids moléculaire des polymères carboxylés est compris entre 1000 et 30 000.

Selon un autre mode de mise en oeuvre préféré,

25 on utilise en combinaison avec les polymères vinyliques anioniques solubles dans l'eau, un autre polymère soluble dans l'eau ayant des propriétés dispersantes tel qu'un polymère contenant des groupes sulfonate qui est capable d'agir comme dispersant pour toute dureté en excès sur laquelle

30 le polymère vinylique anionique soluble dans l'eau séquestrant n'a pas agi.

Polymères vinyliques anioniques séquestrants solubles dans l'eau.

Ces polymères, comme indiqué, ont des poids moléculaires compris entre 500 et 50 000, des poids moléculai-

35 r

res préférés étant compris entre 1000 et 30 000.

Les polymères peuvent être des homopolymères ou des copolymères de monomères vinyliques contenant des groupes carboxylate. L'expression "monomères contenant des groupes carboxylate" veut dire que les groupes acide carboxylique sont sous la forme de l'acide libre ou sous la forme d'un de ses sels solubles dans l'eau tel qu'un sel de métal alcalin, d'ammoniac ou d'amine. Dans le cas de polymères d'acide acrylique, cela comprendra l'amide.

Ainsi, les homopolymères d'acide acrylique, d'acide méthacrylique, d'acide fumarique, d'acide itaconique, et similaires, peuvent être utilisés. Le polyacrylamide, quand il est ajouté à l'eau de la chaudière, subit une hydrolyse pour transformer une partie ou la totalité des groupes amide en groupes carboxylate et, ainsi, il est inclus aussi.

En plus de l'utilisation de ces homopolymères, on peut aussi utiliser des formes copolymères solubles dans l'eau. Quand on utilise les copolymères, la quantité de carboxylate doit être telle que l'on ait au moins 30% en poids de monomère contenant des groupes carboxylate avant la polymérisation. A titre d'exemple, on citera un copolymère préparé en copolymérisant 30% en poids ou plus d'acide acrylique avec 70% en poids au moins d'acrylamide.

Un groupe préféré de polymères carboxylés est constitué de ceux dérivés de l'hydrolyse des polyacrylamides correspondants. Ces matières, après hydrolyse alcaline ou acide, contiendront entre 10 et 30% environ en poids de groupes amide. Un groupe particulièrement préféré de polymères carboxylés est constitué de ceux obtenus en polymérisant l'acide acrylique avec l'acrylamide dans un rapport en poids des monomères de 3:1.

Comme indiqué, la quantité de polymères utilisée pour traiter la dureté contenue dans les eaux de chaudières doit être comprise entre 1 et 30 ppm par ppm de dureté.

On a trouvé que les polymères vinyliques anioniques solubles dans l'eau préférés doivent présenter un indice

de chélation de plus de 200, et de préférence de plus de 300. Quand on parle ici d'indice de chélation, il s'agit de l'indice moyen de chélation résultant de déterminations concernant tant le calcium que le magnésium.

5 Indice de Chélation

L'indice de chélation est défini comme la quantité en milligrammes de calcium ou de magnésium, exprimée en carbonate de calcium, qui est complexée par un gramme de séquestrant actif. Ici, il est mesuré par des techniques
10 d'électrodes à ions spécifiques. Un incrément connu de séquestrant est ajouté à un système contenant une quantité connue de calcium ou magnésium libre (non complexé). La diminution de l'activité (la concentration) du calcium/magnésium est alors une mesure directe de l'espèce complexée.
15 Cette quantité est ensuite transformée (règle de trois) pour donner l'indice de chélation.

On peut aussi calculer le rapport molaire efficace en utilisant cette information. En divisant l'indice de chélation par 100 000, on détermine un poids équivalent pour
20 le séquestrant. Si on connaît le poids moléculaire, alors on trouve le rapport molaire en divisant le poids moléculaire par le poids équivalent. Pour EDTA et NTA, la valeur sera approximativement l'unité. Pour des polymères, ce nombre varie avec le poids moléculaire et est généralement supérieur
25 à l'unité.

Les dispersants polymères

Dans un mode de mise en oeuvre préféré de l'invention, les polymères carboxylés décrits ci-dessus sont utilisés conjointement avec un polymère soluble dans l'eau
30 qui est capable de disperser la dureté.

Les dispersants polymères utilisés dans ce mode de mise en oeuvre préféré de l'invention sont des polymères vinyliques anioniques solubles dans l'eau. Pour être utilisables, ils doivent être capables de disperser la matière en suspension qui est normalement présente dans les eaux des chau-
35

dières. Ils peuvent être caractérisés encore par le fait qu'ils contiennent une fonctionnalité carboxylate ou une fonctionnalité sulfonate. De plus, ils peuvent être caractérisés par le fait qu'ils ont un poids moléculaire d'au moins 500 à environ 50 000.

Les polymères dispersants solubles dans l'eau utiles dans la présente invention peuvent être choisis parmi les polymères vinyliques solubles dans l'eau contenant des groupes carboxylates, tels que des copolymères vinylsulfonates-acide acrylique, des copolymères vinylsulfonate-acide méthacrylique, des copolymères styrène-anhydride maléique sulfonés et des copolymères acrylamide/acrylate.

Le polymère dispersant soluble dans l'eau préféré est un copolymère de vinylsulfonate préparé à partir de vinylsulfonate et d'acide acrylique. La molécule de ce dispersant contient généralement de 5 à 25 moles pour cent du vinylsulfonate ou de ses sels de métaux alcalins (de préférence de Na) et de 95 à 75 moles pour cent d'acide acrylique et de ses sels solubles dans l'eau de métaux alcalins ou d'ammonium. De préférence, les copolymères acide acrylique-vinylsulfonate contiennent 10 à 20 moles pour cent du vinylsulfonate et de 90 à 80 moles pour cent d'acide acrylique. Les poids moléculaires de ces polymères dispersants préférés sont compris entre des valeurs aussi basses que 500 et des valeurs aussi élevées que 50 000. Des poids moléculaires compris entre 750 et 50 000 sont préférés, des poids moléculaire d'environ 900 à 15 000 étant spécialement préférés. D'une manière idéale, le poids moléculaire se situe entre 1000 et 6000. Il est surprenant de trouver que ces molécules dispersantes peuvent être ou ne pas être des molécules chélatrices ou séquestrantes si les niveaux de traitement sont accrus dans une grande mesure.

Une autre classe de dispersants polymères est celle des acides polyacryliques de poids moléculaire peu élevé et de leurs sels solubles dans l'eau. Ces matières ont des poids

moléculaires compris entre 1 000 et 5 000. Les proportions dans lesquelles on utilise ces matières par rapport aux polymères carboxylés sont les mêmes que décrit ci-dessus pour les copolymères acide acrylique-vinylsulfonate.

- 5 Une autre classe encore de dispersants polymères est celle des copolymères sulfonés de poids moléculaire peu élevé de styrène et d'anhydride maléique. Ces matières sont présentes de préférence sous la forme du sel de sodium de copolymères sulfonés de styrène et d'anhydride maléique
- 10 et sont typiquement connues et vendues dans le commerce sous le nom de produits Versa TL ^(R)-3 (Marque déposée de la Société National Starch and Chemical Corporation). On a trouvé que d'autres copolymères sulfonés de styrène et d'anhydride maléique sont utiles aussi dans cette applica-
- 15 tion quand ils sont combinés avec les polymères carboxylés décrits ci-dessus ayant des propriétés séquestrantes.

- Pour résumer en ce qui concerne le mode opératoire particulièrement préféré, on peut dire que le procédé préféré pour traiter la dureté présente dans les eaux des chau-
- 20 dières qui sont en contact avec des surfaces de transfert de chaleur afin d'empêcher et d'enlever le tartre causé par cette dureté comprend le traitement de ces eaux au moyen de :

- (a) un polymère vinylique anionique soluble dans l'eau contenant au moins 30% en poids d'une fonctionnalité
- 25 carboxylate, ce polymère ayant un poids moléculaire compris entre 500 et 50 000 et

(b) un second polymère vinylique anionique soluble dans l'eau, dispersant.

- Pour résumer en ce qui concerne les dispersants
- 30 polymères particulièrement préférés, on peut dire que les eaux des chaudières sont de préférence traitées simultanément au moyen à la fois du polymère vinylique anionique soluble dans l'eau séquestrant (chélateur) mentionné ci-dessus et d'un second dispersant polymère vinylique anionique soluble
- 35 dans l'eau choisi parmi des polymères vinyliques solubles

dans l'eau contenant des groupes carboxylate, des copolymères vinylsulfonate-acide acrylique, des copolymères vinylsulfonate-acide méthacrylique, des copolymères styrène-anhydride maléique sulfonés et des copolymères acrylamide-acide acrylique.

5 Il est particulièrement intéressant de noter que la plupart des polymères vinyliques anioniques chélateurs ou séquestrants présentent une capacité de disperser les matières solides présentes dans les systèmes des eaux de chaudières si les niveaux de traitement sont au-dessous de ceux
10 nécessaires pour chélater les ions de dureté. Comme résultat de cette observation, le polymère chélateur ou séquestrant peut être utilisé en quantités supérieures aux quantités nécessaires pour chélater toute la dureté présente initialement dans le système de chaudière. Dans ce cas, on a observé
15 que tous ions de dureté ou tout tartre existant dans le système de chaudière peuvent être enlevés du système et que le polymère chélateur supplémentaire peut jouer un rôle de dispersant, aussi bien que de séquestrant pour la contamination de dureté.

20 Ainsi, l'expression et les termes du même genre concernant l'addition d'un second polymère vinylique anionique soluble dans l'eau dispersant en combinaison avec le polymère séquestrant doivent être compris comme incluant le phénomène décrit ci-dessus, c'est-à-dire l'utilisation de
25 polymère séquestrant en excès pour fournir à la fois une séquestration et un effet de dispersion.

Rapport entre les polymères séquestrant et dispersant.

30 Le rapport du polymère de carboxylate au copolymère acide acrylique-vinylsulfonate, quand on les utilise, est compris entre 30:1 et 1:30, de préférence entre 20:1 et 30:1, un rapport de 20:1 étant particulièrement préféré.

En général, le rapport du polymère carboxylé séquestrant au polymère dispersant est compris aussi entre
35 30:1 et 1:30. Un rapport préféré du polymère séquestrant au

polymère dispersant est compris entre 30:1 et 10:1, un rapport particulièrement préféré du polymère séquestrant au polymère dispersant étant de 20:1. Dans tous les cas, il s'agit d'un rapport en poids.

- 5 Pour illustrer les nombreux avantages de l'invention, ce qui va suivre est présenté à titre d'exemple :

Expérimentation

- Pour permettre de comprendre les essais suivants, on a évalué une série de divers polymères et de produits
10 chimiques connus pour traitement des eaux de chaudières. Ces évaluations ont été effectuées dans deux séries de programmes d'essai. Le premier programme d'essai comportait la mesure des indices de chélation de divers polymères de façon à déterminer par présélection initiale la capacité de chaque
15 polymère d'avoir une action suffisante comme matière de transport pour chaudières.

Le mode opératoire expérimental utilisé pour déterminer l'indice de chélation d'une série de polymères a été le suivant :

- 20 Des solutions d'ions de calcium ou de magnésium ont été titrées au moyen de solutions de divers agents séquestrants polymères et autres. La concentration (ou, plus correctement, l'activité) des ions de métaux non-séquestrés résiduels a été mesurée au moyen d'une électrode à ions
25 spécifiques (en anglais Specific Ion Electrode, ci-après S.I.E.). Ce résultat a été transformé finalement en représentations graphiques de pouvoir séquestrant. Le pouvoir séquestrant pour l'ion de Ca a été mesuré par une électrode spécifique pour le calcium, fabriquée par Orion Research,
30 modèle 93-20. Le pouvoir séquestrant pour l'ion de Mg a été mesuré par une électrode pour cations divalents, modèle 93-32, fabriquée aussi par Orion Research. On mesure la réponse de l'électrode tandis que la solution de séquestrant est ajoutée par petites quantités successives à la solution
35 de dureté. Le pH désiré de la solution est maintenu automa-

tiquement par introduction d'une solution d'hydroxyde de potassium provenant d'un Mettler DV10 commandé par un système Mettler DK10/11.

On attend un court laps de temps après chaque
5 addition de séquestrant avant d'effectuer une lecture, de manière que l'électrode puisse venir en équilibre avec la solution. Les niveaux de bruit sont typiquement de $\pm 0,2$ mV quand on utilise une agitation mécanique (plus élevés quand on utilise un agitateur magnétique).

10 Avant chaque titrage, on étalonne la S.I.E. en utilisant des solutions d'étalonnage contenant 1 000, 100, 10 et 1 ppm de calcium ou de magnésium.

La S.I.E. répond à l'activité plutôt qu'à la concentration. Pour des mesures de calcium, une forte concentration ionique, constante, est maintenue par addition de 6 g/l
15 de chlorure de potassium à toutes les solutions (c'est-à-dire les étalons, le séquestrant et l'échantillon de calcium). Cela maintient un coefficient d'activité constant pour l'ion de calcium. L'électrode détectrice divalente utilisée pour
20 les mesures concernant le magnésium est susceptible d'interférences provenant des ions tant de sodium que de potassium à des concentrations assez faibles, de sorte qu'aucun tampon de concentration ionique ne peut être utilisé dans ce cas.

Des conditions opératoires typiques ont été 2 ou
25 3 g/l de séquestrant polymère actif titré contre (dans tous les cas) 100 cm³ de solution à 100 ppm d'ion de métal. Dans ces conditions, la plupart des titrages étaient sensiblement complets après l'addition de 40 - 50 cm³ de séquestrant. Les solutions de séquestrant étaient ajoutées habituellement en
30 portions de 2 à 3 cm³. On ajoutait lentement le séquestrant de manière à éviter la formation de bulles qui auraient pu être emprisonnées à la base des électrodes et être cause de lectures incorrectes.

Toutes les mesures ont été effectuées à la température ambiante (des mesures au-dessus de 40°C environ entraîn-

35

neront une détérioration rapide des électrodes).

Les résultats de ces expériences étaient présentés graphiquement ou de préférence transformés en une forme utilisable par un programme d'ordinateur qui a été écrit spécialement pour ces expériences. Le programme d'ordinateur obtient la meilleure ligne droite passant par l'origine en utilisant une méthode des moindres carrés, par réitération, permettant le calcul de l'indice de chélation pour chaque espèce polymère.

Pour les mesures concernant le calcium, un pH de 10 a été utilisé dans la plupart des cas. Les études initiales ont donné des résultats indiquant une chélation supérieure à celle théorique. A un pH de 9, les résultats étaient en bonne concordance avec la théorie. Le désaccord au pH 10 peut être dû à une réaction concurrente (par exemple formation d'hydroxyde de magnésium). Toutes les mesures concernant le magnésium ont été effectuées ensuite à un pH 9.

On a effectué une tentative en vue de corriger les résultats concernant le magnésium pour tenir compte des effets de tout sodium présent. Toutefois, quand des corrections obtenues à partir de solutions de chlorure de sodium ont été apportées à un titrage $\text{NTA} \cdot \text{Na}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, (NTA : acide nitrilo triacétique), les résultats "corrigés" étaient très extravagants (très supérieurs à la chélation théorique). On n'a pas effectué d'autres tentatives en vue d'effectuer des corrections pour tenir compte du sodium.

On a déterminé les indices de chélation d'après la pente initiale de la courbe de titrage qui représente le pourcentage d'ion de métal séquestré en fonction de la quantité en grammes de polymère actif ajoutée. Ce calcul donne des indices pratiques de chélation, en ce qu'on ne s'est pas préoccupé de la nature des complexes formés, des effets des équilibres concurrents ou des diverses constantes de stabilité.

Dans le cas des polymères étudiés, une comparaison

des indices de chélation peut être plus valable que ce qu'elle pourrait être dans le cas d'agents complexants forts, comme EDTA (Acide éthylènediaminetétraacétique) ou NTA (acide nitrilo triacétique), où une simple comparaison des indices de chélation n'est pas nécessairement un bon guide concernant l'activité de chélation.

Aucun signe d'"effets de seuil" n'a été observé pour aucun des polymères essayés. Comme le montreront les résultats donnés plus loin, pour être efficace comme agent de transport dans des chaudières, le séquestrant polymère doit avoir un indice de chélation de plus de 200 et doit donner des solutions claires comme solution d'essai des ions tant de calcium que de magnésium. L'indice de chélation moyen préféré est supérieur à 300. La plupart des polymères essayés ont semblé séquestrer l'ion de magnésium mieux qu'ils n'étaient capables de séquestrer l'ion de calcium. Toutefois, pour être efficace, un polymère doit avoir, comme spécifié ci-dessus, un indice de chélation de plus de 200, de préférence de plus de 300, et doit être capable de séquestrer tant les ions de calcium que les ions de magnésium pour donner des solutions claires.

Les résultats présentés dans le tableau I comparent différents séquestrants et les indices de chélation obtenus en utilisant l'essai décrit ci-dessus. Comme on peut le voir d'après ce tableau, les séquestrants essayés comprennent non seulement des agents complexants bien connus tels que EDTA et NTA, mais aussi des séquestrants polymères, ainsi que d'autres séquestrants. Comme on le montrera plus loin, seuls les séquestrants ayant des indices de chélation de plus de 200 se sont montrés efficaces comme agents de transport dans un système de chaudière.

D'autres séquestrants sur la liste ne sont pas satisfaisants comme agents de transport en raison d'une dégradation thermique connue dans un système de chaudière. De tels agents sont les composés contenant des groupes phospho-

te figurant dans le tableau I.

Le tableau II identifie chacune des espèces polymères essayées.

Le tableau III donne des résultats concernant les
5 séquestrants polymères de la présente invention, ainsi que
d'autres séquestrants plus courants pour les ions de magné-
sium. Ici encore, comme on peut le voir, ceux de ces agents
séquestrants polymères qui ont des indices de chélation de
plus de 200 et sont thermiquement stables donnent d'excellents
10 résultats de transport dans les chaudières. Il y a lieu de
noter en particulier dans le tableau III le résultat pour
l'acide citrique. Bien que l'on obtienne un indice de chéla-
tion très élevé, cette matière ne transporte pas efficacement
la dureté de magnésium ou de calcium quand elle est essayée
15 dans une chaudière. On pense que ces résultats sont dûs au
fait que l'acide citrique se décompose thermiquement quand
il est exposé aux conditions de fonctionnement de la chau-
dière. Cela peut très bien être l'avantage des polymères
carboxylés de poids moléculaire peu élevé de la présente in-
20 vention, c'est-à-dire que la stabilité thermique est obtenue
tandis qu'est maintenue l'activité séquestrante pour les
ions de dureté à des doses appropriées.

Il y a lieu de noter en particulier dans le tableau
III le fait que le Polymère C, bien que présentant un indice
25 de chélation de plus de 200, donne une solution un peu trou-
ble avec le magnésium au pH 9 et on ne doit pas s'attendre
à ce qu'il se comporte aussi bien que les autres séquestrants
polymères contenant des groupes carboxylate de la présente
invention. On pourrait résoudre ce problème en augmentant
30 la concentration de ce polymère ou en combinant ce polymère
avec d'autres matières donnant des résultats améliorés.
Les matières polymères qui ne se comportaient pas bien avec
le calcium ont été essayées pour le magnésium, car ces deux
espèces d'ions doivent être complexées avant que des systè-
35 mes adéquats de transport dans les chaudières puissent être obtenus.

TABLEAU I

Séquestrants pour Ca^{++} , pH = 10				
Produit	% d'activité	Poids moléculaire	I.C.*	Rapport molaire
EDTA	100	292	347	1,01
NTA	100	191	541	1,03
Acide citrique	100	192	392	0,75
1, 2, 4-tricarboxy-2 phosphono-butane	50	256	610	1,56
Acide amino-tri(méthylène-phosphonique)	50	299	559	1,67
Acide diéthylène triamine-penta (méthylène phosphonique)	50	573	701	4,01
Sel hexa-potassique d'acide hexaméthylène diamine tétra (méthylène phosphonique)	23	492	282	1,39
** Acide 1-hydroxy éthylidène- 1, 1-di-phosphonique	60	206	961	1,98
* Tri-polyphosphate de sodium	100	368	553	1,4
Polymère A	25, 5	1000-5000 (moyen. 2300)	479	13, 9
Polymère B	50	2500-7500 (moyen. 5100)	374	19, 1
Polymère C	100	1000-2000 (moyen. 1600)	294	4, 7
Polymère D	25	2500-7500 (moyen. 4900)	386	18, 9
Polymère E	65	1000-3000 (moyen. 2100)	300	6, 3

TABLEAU I (suite) Séquestrants pour Ca^{++} , pH = 10					
Produit	% d'activité	Poids moléculaire	I.C.*	Rapport molaire	
Polymère F	50	pas connu	300	--	
Polymère G	22,75	" "	291	--	
Polymère H	31,6	" "	252	--	
Polymère I	--	--	145	--	
Polymère J	--	--	105	--	
Polymère K	--	--	19	--	
* Indices de chélation calculés sur la base de 100 % de matière active pour tous les cas. ** Ont produit des solutions troubles.					

TABLEAU II
Identification des polymères

Polymère	Désignation chimique	Poids moléculaire
Polymère A	Acide polyacrylique	1000-5000 (moyenne 2300)
Polymère B	Acide polyacrylique	2500-7500 (moyenne 5100)
* Polymère C	Copolymère styrène-anhydride maléique 1:1	1000-2000 (moyenne 1600)
* Polymère D	Copolymère vinylsulfonate-acide acrylique 1:3	2500-7500 (moyenne 4900)
Polymère E	Acide polyacrylique	1000-3000 (moyenne 2100)
Polymère F	Anhydride polymaléique	(est.) 700-3500
* Polymère G	Copolymère acide acrylique- acrylamide 4:1	pas connu -moins de 50 000
* Polymère H	Copolymère acide acrylique- acrylamide 3:1	pas connu -moins de 50 000
Polymère I	Polyacrylonitrile hydrolysé	pas connu -moins de 50 000
Polymère J	Sel de sodium de copolymère sulfoné de styrène et d'anhydride maléique	pas connu -moins de 50 000
Polymère K	Copolymère acide acrylique-acryla- mide 1:3	(est.) 5000-15 000
* Les rapports sont des rapports en poids des monomères.		

TABLEAU III
Séquestrants pour Mg^{++} , pH = 9

Produit	% d'activité	Poids moléculaire	I.C.*	Rapport molaire
Acide EDTA	100	292	345	1,01
Acide NTA	100	191	461	0,88
Acide citrique	100	192	762	1,46
Polymère A	25,5	--	910	--
Polymère B	50	2500-7500 (moyenne 5100)	691	35
Polymère C**	100	1000-2000 (moyenne 1600)	281	4,5
Polymère D	25	2500-7500 (moyenne 4900)	603	29,5
Polymère E	65	1000-3000 (moyenne 2100)	527	9,5
Polymère F	50	--	607	--
Polymère G	22,75	--	291	--
Polymère H	31,6	--	493	--

* Tous les résultats sont exprimés sur la base de 100% de matières actives.
I.C. et rapport molaire exprimés en $CaCO_3$

** Ont produit des solutions troubles.

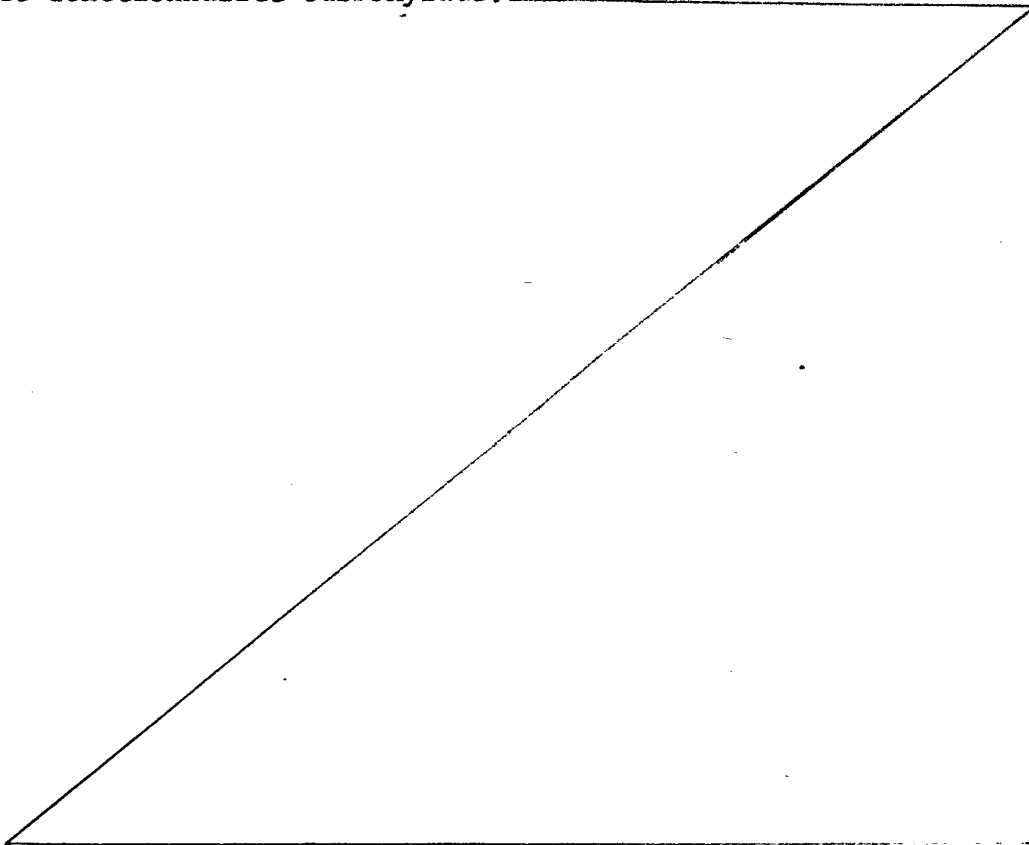
- Certains polymères contenant des groupes carboxylate les plus prometteurs ayant des indices de chélation de plus de 200 ont été essayés dans des systèmes d'eau de chaudières expérimentales. La chaudière expérimentale est décrite dans
- 5 le document "The Investigation of Scaling and Corrosion Mechanisms Using Process Simulation", par J.A. Kelly, P.T. Colombo et G. W. Flasch, document N° IWC-80-10, présenté à la 41ème Assemblée annuelle de l'International Water Conference, Pittsburgh, Pennsylvanie, 20-22 Octobre 1980.
- 10 Le tableau IV indique les compositions et les polymères séquestrants choisis pour les essais dans le programme de chaudière expérimentale. Etaient inclus dans ces essais, un séquestrant contenant du phosphore, ainsi qu'un polymère soluble dans l'eau ne contenant pas de quantités mesurables
- 15 de fonctionnalité carboxylate.
- 

TABLEAU IV
Ingrédients d'essai pour le travail dans la chaudière expérimentale

Composition	Ingrédients
I	Composition II/IV dans un rapport des matières actives de 20/1
II	Polymère H
III	Polymère A
IV	Polymère D
V	Polyacrylamide (Poids mol. = 4000)
VI	Polymère E
VII	Acide diéthylènetriamine penta (méthylène phosphonique)
VIII	Copolymère dichlorure d'éthylène-ammoniac (Poids moléculaire 25 000 - 60 000)
EDTA	Acide éthylènediamine-tétracétique

La chaudière à l'échelle expérimentale

La plupart des expériences ont été conduites à une pression relative de 68,94 bars (1000 psig), avec un flux de chaleur de 298 000 kcal/m² par heure (110 000 Btu/ft²-hr) et 10 cycles de concentration. Le polymère de la composition I a été essayé plus largement à une pression relative de 17,23 ; 41,36 ; 103,42 bars (250 ; 600 ; 1500 psig). Cette chaudière de laboratoire est du type décrit dans le brevet des E.U.A. N° 3 296 027, qui est incorporé ici par référence.

10 L'eau d'alimentation était typiquement de l'eau désionisée contenant 1 ppm de Ca, 0,5 ppm de Mg et 0,5 ppm de SiO₂. Le sulfite résiduel était maintenu à 25 ± 5 ppm à 41,36 bars (600 psig) et à 10 ± 5 ppm à 68,94 bars (1000 psig). L'alcalinité "O" de l'eau de chaudière était maintenue à 15 160 - 180 ppm. Le pH des polymères était réglé à 9.

Résultats obtenus dans la chaudière à l'échelle expérimentaleA. Profils de dosage

Des profils de dosage d'un certain nombre de polymères ont été obtenus dans trois ensembles de conditions. On voit d'après la figure 1 que :

1. La dose recommandée de polymère combiné de la Composition I pour lutte efficace contre la dureté est d'environ 5,3 ppm de polymères actifs par ppm de dureté totale 25 à 68,94 bars (1000 psig) et

2. A des doses inférieures à celle recommandée, le polymère combiné transporte de manière préférentielle des ions de Ca plutôt que de Mg.

Les figures 1, 2 et 3 indiquent que la Composition 30 I et aussi les Compositions III et IV ont un seuil de capacité d'inhibition à de faibles doses pour les ions de Ca et chélatent les ions de dureté à des niveaux de traitement élevés (Séquestration peut être une terminologie plus appropriée, toutefois la chélation semble être le mécanisme).

35 En général, tous les polymères à base d'acrylate,

d'acrylamide et de vinylsulfonate essayés donnent d'excellents résultats contre la dureté à de fortes doses, tant qu'ils contiennent une fonctionnalité carboxylate suffisante. Parmi eux, les Compositions II et IV sont les plus efficaces.

5

Les résultats sont présentés ci-dessous.

Conditions 1 :

Pression dans la chaudière : 68,94 bars (1000 psi),
Flux de chaleur : 298 000 kcal/m² par heure (110 000 Btu/ft²-hr), Ca = 1, Mg = 0,5, SiO₂ = 0,5 ppm dans l'eau d'alimentation.

10

Traitement	Rapport * de traitement	% de récupération de Ca	% de récupération de Mg
15 Composition I	0,53	16	trace
	1,05	41	6
	2,1	75	47
	3,15	40	33
	6,3	129	141
20 Composition III	4,8	66	44
	6,72	84	73
	8,64	106	104
* Défini comme étant le nombre de ppm de polymère actif par ppm de dureté totale.			

25

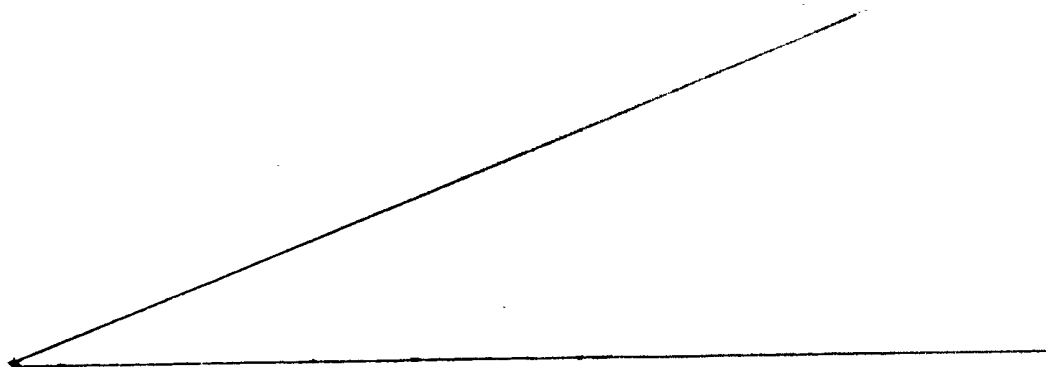
Conditions 2 :

Pression dans la chaudière = 68,94 bars (1000 psi),
Flux de chaleur = 680 000 kcal/m² par heure (250 000 Btu/ft²-hr). L'eau d'alimentation contenait 1 ppm de Ca, 0,5 ppm de Mg et 0,5 ppm de SiO₂.

	Traitement	Rapport de Traitement	% de récupération de Ca	% de récupération de Mg
5	Pas		47	trace
	Composition II	6,72	118	101
		8,64	122	114
	Composition I	4,2	90	78
10		5,25	96	89
		6,3	107	107
		7,25	109	117
		8,09	107	112
		9,03	104	109
15	Composition III	8,64	102	105
		9,6	99	106
	Composition III	8,64	101	102
	+ 1 ppm	9,6	102	108
	Composition VII			
20	Composition VI	8,64-9,6	127	118
	Composition V	8,64	82	120
	Composition IV	8,64	112	105

Conditions 3 :

- 25 Pression dans la chaudière = 41,36 bars (600 psi),
flux de chaleur = 298 000 kcal/m² par heure (110 000 Btu/hr-ft²),
Ca = 1, Mg = 0,5, SiO₂ = 0,5 ppm dans l'eau d'alimentation.



	Traitement	Rapport de Traitement	% de récupération de Ca	% de récupération de Mg
5	Composition IV	0,15	104	trace
		0,3	87	trace
		0,6	41	trace
		1,2	94	8
		2,4	87	41
10		4,8	120	132
	Composition III	0,15	67	trace
		0,3	55	trace
		0,6	42	trace
		1,2	73	4
15		2,4	53	29
		4,8	93	90
	Composition VI	0,15	64	trace
		0,3	57	trace
		0,6	42	trace
20		1,2	72	trace
		2,4	67	32
		4,8	104	86
	Composition VIII	0,3	53	trace
		4,8	54	trace
25		25,0	114	16

B. Performances de la Composition I à 103,42 bars
(1 500 psig)

Une dose recommandée plus forte est nécessaire
30 pour venir à bout de la dureté à une plus forte pression dans
la chaudière. L'élévation du niveau de traitement est due pro-
bablement à la décomposition du polymère.

Comme l'indiquent les résultats ci-dessous, la dose
nécessaire pour une récupération complète de la dureté aug-
35 mente à 103,42 bars. La vitesse de corrosion, telle que mesu-
rée par la teneur en fer dans la purge, n'augmente pas.

23

Ca = 1, Mg = 0,5, SiO₂ = 0,5 ppm dans l'eau d'alimentation.
 Pression = 103,42 bars, Flux de chaleur = 298 000 kcal/m²
 par heure (110 000 Btu/ft²-hr).

5	Polymère	Rapport de traitement	% de récupération de Ca	% de récupération de Mg
	Composition I	15,75	89	105
		21,0	99	108
10		26,25	99	107

C. Performances de la Composition I à 17,23 bars
(250 psig)

15 Le polymère combiné ne posait pas de problèmes pour l'élimination de la dureté dans des applications dans des chaudières à basse pression (17,23 bars). Le flux de chaleur était de 298 000 kcal/m² par heure (110 000 Btu/ft²-hr).

Conditions 1 :

20 L'eau d'alimentation contenait Ca = 3, Mg = 1,5, Na₂SO₄ = 42,6, NaCl = 10, SiO₂ = 5, Fe = 1 ppm, et assez de NAHCO₃ pour donner une alcalinité 40 M dans l'eau d'alimentation ou 400 M dans l'eau de la chaudière, SO₃⁼ = 30 ppm dans la purge.

25	Rapport de Traitement	Récupération				
		% Ca	% Mg	%SiO ₂	% Fe	%Na ₂ SO ₄
	5,04	116	87	101	94	113
	10,08	113	107	95	95	111
30	20,16	115	122	92	96	109

Conditions 2 :

35 L'eau d'alimentation contenait 3 ppm de Mg et tous les autres constituants indiqués en 1.

Rapport de traitement	Récupération				
	% Ca	% Mg	%SiO ₂	% Fe	%Na ₂ SO ₄
3,78	113	57	83	96	107
7,56	112	79	88	91	116
15,12	113	136	99	85	116

D. Effet de modifications de la dureté et de la silice sur la Composition I

Le traitement par la composition I peut permettre des variations modérées dans la dureté, la silice et le traitement.

Conditions 1 :

Pression dans la chaudière = 68,94 bars (1000 psig), Flux de chaleur = 298 000 kcal/m² par heure (110 000 Btu/hr-ft²), Rapport de traitement par la Composition I = 7,88 ppm de polymère par ppm de dureté quand la dureté initiale était de 1 ppm de Ca et 0,5 ppm de Mg. La quantité totale de polymère a été maintenue constante pendant tout l'essai tandis qu'on faisait varier la dureté.

Eau d'alimentation			Récupération				Dureté totale	
Ca ppm	Mg ppm	SiO ₂ ppm ²	% Ca	% Mg	%SiO ₂	Fe ppm	par AA*	par titrage
1,0	0,5	0,5	116	112	102	0,5	17,2	16,6
2,0	1,0	1,0	70	66	62	0,4	20,7	19,5
1,0	0,5	1,0	111	102	97	0,3	16,2	---
5,0	2,5	2,5	39	32	45	0,3	27,2	26,5
1,0	0,5	0,5	116	128	134	0,1	18,1	---

* AA : photométrie atomique par absorption de flamme.

25

Conditions 2 :

Effet de variations de Ca/Mg/SiO_2
 68,94 bars (1000 psi) et $680\,000\text{ kcal/m}^2$ par heure ($250\,000\text{ Btu/hr-Ft}^2$)

5	Polymère	Rapport de traitement	Ca/Mg/SiO ₂ , ppm dans l'eau d'alimentation	Récupération	
				%Ca	%Mg
	Comp. II	8,64	1/0,5/0,5	122	114
		6,72	1/0,5/0,5	118	101
		6,72	0,5/1/0,5	146	87
		6,72	0,5/1/2,0	147	82
10	Comp. IV	8,64	1,0/0,5/0,5	132	107
		8,46	0,5/1/0,5	109	95
		8,64	0,5/1/2,0	94	81
		17,28	2/1/1	91	84

Conditions 3 :

15 L'eau d'alimentation contenait 1 ppm de Ca, 0,5 ppm de Mg et 2,5 ppm de SiO₂, 68,94 bars (1000 psi) et $298\,000\text{ kcal/m}^2$ par heure ($110\,000\text{ Btu/hr-Ft}^2$)

20	Rapport de traitement	% de récupération de Ca	% de récupération de Mg	% de récupération de SiO ₂
	7,88	100	97	103
	15,75	106	149	102

E. Enlèvement du tartre en utilisant la Composition I

25 L'enlèvement du tartre en utilisant la Composition I apparaît possible si la dureté et la silice peuvent être déchargées par la purge. Un traitement suffisant par la Composition I peut transporter les dépôts de la chaudière en plus de la dureté présente dans l'eau d'alimentation. Il améliore la passivation de la surface de transfert de chaleur de la chaudière et forme une pellicule de magnétite

30 noire.

Conditions 1 :

L'eau d'alimentation contenait Ca = 1, Mg = 0,5 et SiO₂ = 0,5 ppm. Pression = 68,94 bars (1000 psig),

26

Flux de chaleur = 298 000 kcal/m² par heure (110 000 Btu/hr-ft²).

Rapport de traitement	Récupération				Dureté totale	
	%Ca	%Mg	%SiO ₂	Fe ppm	par AA	par titrage
3,93	88	71	112	trace	12,7	12,8
7,88	140	183	104	trace	21,2	17,8
15,75	168	218	156	0,6	27,7	24,6

Conditions 2 :

L'eau d'alimentation ne contenait pas de dureté et pas de silice, une chaudière très sale. Pression = 68,94 bars (1000 psig), Flux de chaleur = 298 000 kcal/m² par heure (110 000 Btu/hr-ft²).

Rapport de traitement (supposée dureté = 1 ppm)	Récupération					Dureté totale	
	Ca ppm	Mg ppm	SiO ₂ ppm	Fe ppm	PO ₄ ppm	par AA	par titrage
23,63	10,2	16,4	6,5	0,7	10,7	23,4	23,4
47,25	18,1	15,9	6,8	0,8	12,2	35,9	24,1
70,88	24,9	21,9	8,1	1,6	16,1	46,7	44,3

Conditions 3 :

L'eau d'alimentation ne contenait pas de dureté ni de silice et la chaudière était relativement propre. Pression = 68,94 bars (1000 psig), Flux de chaleur = 298 000 kcal/m² par heure. Traitement = 23,63 ppm de Composition I par ppm de dureté totale, en supposant dureté totale = 1 ppm.

Nombre de jours	Récupération			
	Ca ppm	Mg ppm	SiO ₂ ppm	Fe ppm
0	3,6	5,0	11,5	5,8
5	1,8	1,7	2,9	1,3
6	1,7	1,4	1,5	1,4
7	2,1	1,4	1,1	0,9
8	2,2	1,3	0,5	1,2

F. Effet du flux de chaleur sur les performances de la Composition I

Le flux de chaleur dans l'intervalle de 298 000 à 680 000 kcal/m² par heure (110 000 à 250 000 Btu/hr-ft²) a eu peu d'influence sur la récupération de la dureté. Avec des flux de chaleur de plus de 816 000 kcal/m² par heure (300 000 Btu/hr-ft²), il y avait une fine pellicule de dépôt sur la surface de transfert de chaleur.

Conditions d'essai : 68,94 bars (1000 psi)
L'eau d'alimentation contenait 1 ppm de Ca, 0,5 ppm de Mg et 0,5 ppm de SiO₂.

Flux de chaleur kcal/m ² par heure (Btu/hr-ft ²)	Rapport de traitement	Récupération		
		% Ca	% Mg	% SiO ₂
270 000 (100 000)	9,03	112	140	117
816 000 (300 000)	9,03	121	171	122

G. Performances d'autres combinaisons de polymères

La combinaison de polymères Composition III/Composition IV, bien que moins efficace que la Composition I, a permis une suppression raisonnable de la dureté à 68,94 bars (1000 psig). Cette combinaison de polymères pourrait être utilisée dans des applications sensibles à NH₃.

Conditions :

Ca : 1, Mg = 0,5, SiO₂ = 0,5 ppm dans l'eau d'alimen-

tation. Pression = 68,94 bars (1000 psig), Flux de chaleur = 298 000 kcal/m² par heure (110 000 Btu/ft²-hr).

5	Rapport de traitement	% de récupération de Ca	% de récupération de Mg
	7,88	86	91
	10,5	99	111
	13,12	102	108

10

Résultats expérimentaux dans la chaudière

La combinaison de polymères de la Composition I a été ajoutée initialement dans la chaudière à une dose de 7,9 ppm de matière active par ppm de dureté totale. La dose a été maintenue pendant huit jours. Les récupérations moyennes de calcium et de magnésium ont été de 118% et 101%, respectivement. La teneur initiale en hydrogène était de 11 ppb, mais est tombée à 1,5 ppb le jour même. Elle s'est stabilisée à 0,4 ppb. Des teneurs en hydrogène de 1,0-1,2 ppb sont équivalentes à des niveaux de fond. La haute élévation initiale de la teneur en hydrogène se produit fréquemment dans une chaudière qui vient d'être mise en fonctionnement. De plus, les quantités résiduelles de sulfite pendant les premiers jours ont été inférieures à celles désirées et ont contribué à la production d'hydrogène. La teneur en fer dans la purge était élevée au début, 2 à 3 ppm, et a diminué à 1,1 ppm après huit jours. L'eau condensée avait fréquemment un pH supérieur à 9 et contenait de petites quantités d'ammoniac.

A ce stade, on a réduit la dose de polymère à 3,9 et on a continué l'essai dans ces conditions pendant six jours. Ce niveau de traitement est inférieur aux 2/3 de celui recommandé. Les récupérations moyennes de calcium et de magnésium pendant cette période ont été de 96% et de 81%, respectivement. On s'attendait d'après les résultats obtenus dans la chaudière à l'échelle expérimentale à ce que les récupé-

rations de dureté diminuent et que le magnésium soit plus affecté que le calcium. L'hydrogène est tombé à 0,3 ppb et le fer est descendu à 0,3 ppm. La température de la zone à flux thermique élevé est restée constante, indiquant
5 l'absence d'entartrage.

A ce stade, la dose de polymère a été réduite encore à 2,6 et maintenue à ce niveau pendant trois jours. Les récupérations de calcium et de magnésium ont diminué à 89% et 78%, respectivement, tandis que les teneurs en hydrogène et en fer étaient fractionnairement inférieures.
10 Durant le traitement à bas niveau, la température dans la zone horizontale d'essai s'est élevée de 16,7°C (30°F), ce qui indique que du tartre s'était déposé.

On a rétabli ensuite la dose de polymère au niveau initial de 7,9 pendant quinze jours. Dans la première journée, la température de la zone horizontale d'essai s'est abaissée de 16,7°C (30°F). Comme prévu, les récupérations de calcium et de magnésium ont augmenté spectaculairement et ont été en moyenne de 122% et 111% respectivement. Ces
15 hautes valeurs de récupération suggèrent que le programme de traitement par le polymère enlève les dépôts formés précédemment lors d'un traitement insuffisant. D'une manière similaire, on suppose qu'au début de cet essai, la récupération de calcium de 118% était due à l'enlèvement de dépôts
20 de la chaudière qui restaient dans le système à la suite de l'essai précédent. L'hydrogène et le fer sont restés à des niveaux relativement bas.

Les figures 4, 5 et 6 représentent le pourcentage de récupération de dureté, la teneur en H_2 et la teneur en
30 fer dans la purge en fonction de la durée en jours de l'essai. Le traitement par le polymère a été ensuite arrêté pendant 7 jours. Seulement des quantités de l'ordre de traces de calcium et de magnésium ont été récupérées durant cette période, tandis que l'hydrogène et le fer restaient pratiquement
35 inchangés.

Durant la période restante de l'essai, on a fait alterner une dose de polymère de 7,9 avec une absence de traitement. En présence du polymère, les récupérations de calcium et de magnésium ont été en moyenne de 115% et 106%, respectivement.

REVENDICATIONS

1. Procédé de traitement de la dureté présente dans les eaux de chaudière qui sont en contact avec des surfaces de transfert de chaleur de façon à empêcher et à enlever le tartre causé par cette dureté, caractérisé par le fait que l'on traite ces eaux par un polymère vinylique anionique soluble dans l'eau contenant au moins 30 % en poids de fonctionnalité carboxylate, ce polymère ayant un poids moléculaire compris entre 500 et 50 000 et la quantité de ce polymère étant comprise entre 1 et 30 ppm par ppm de dureté présente dans lesdites eaux.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le polymère -----
----- vinylique anionique soluble dans l'eau a un indice de chélation d'au moins 200.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le polymère vinylique anionique soluble dans l'eau a un indice de chélation d'eau moins 300.
4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que le polymère vinylique anionique soluble dans l'eau a un poids moléculaire compris entre 1000 et 30 000.
5. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que le polymère vinylique anionique soluble dans l'eau est ajouté aux eaux des chaudières à raison de 3 à 10 ppm par ppm de dureté présente dans ces eaux.
6. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que le polymère vinylique anionique soluble dans l'eau est choisi parmi un polyacrylamide hydrolysé, des copolymères d'acide acrylique et de vinylsulfonate et des homopolymères d'acide acrylique ou d'acide méthacrylique.
7. Procédé de traitement de la dureté présente dans les eaux de chaudière qui sont en contact avec des surfaces d'échange de chaleur pour empêcher et enlever le tartre causé par cette dureté, caractérisé par le fait que l'on traite ces eaux par :

(a) un polymère vinylique anionique soluble dans l'eau contenant au moins 30 % en poids d'une fonctionnalité carboxylate, ce polymère ayant un poids moléculaire compris entre 500 et 50 000, et

5 (b) un second polymère vinylique anionique soluble dans l'eau dispersant.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que le poids moléculaire du second polymère vinylique anionique soluble dans l'eau dispersant est compris
10 entre 500 et environ 50 000.

9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait que le second polymère vinylique anionique soluble dans l'eau dispersant est choisi parmi des polymères vinyliques solubles dans l'eau contenant des groupes carboxy-
15 late, des copolymères de vinylsulfonate et d'acide acrylique, des copolymères de vinylsulfonate et d'acide méthacrylique, des copolymères styrène-anhydride maléique sulfonés et des copolymères acrylamide-acide acrylique.

10. Procédé selon la revendication 8, caractérisé par le fait que les eaux des chaudières sont traitées simultanément par un second polymère vinylique anionique soluble dans l'eau dispersant choisi parmi :

(a) un copolymère acide acrylique-vinylsulfonate soluble dans l'eau ayant un poids moléculaire compris entre
25 900 et 15 000 et

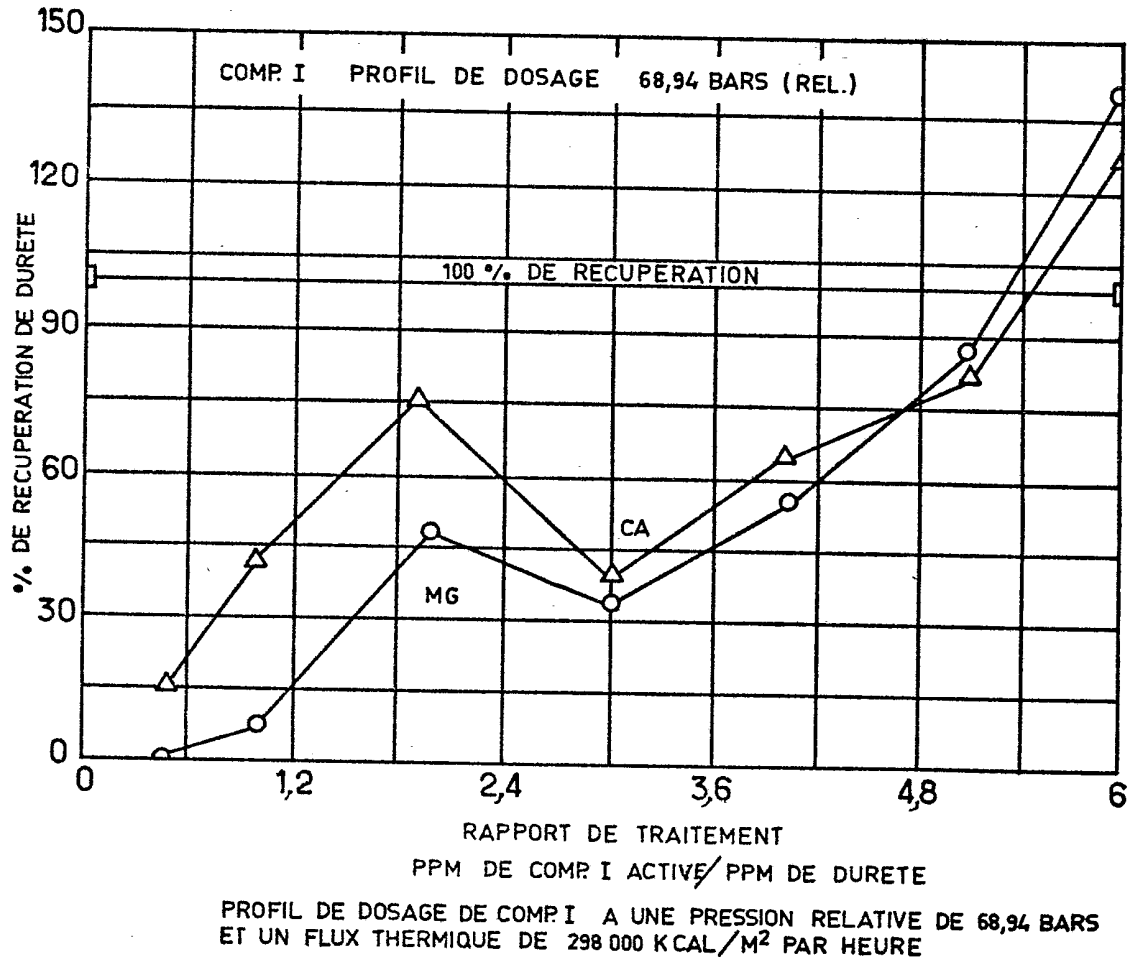
(b) un polymère d'acide acrylique ayant un poids moléculaire compris entre 2 000 et 4 000.

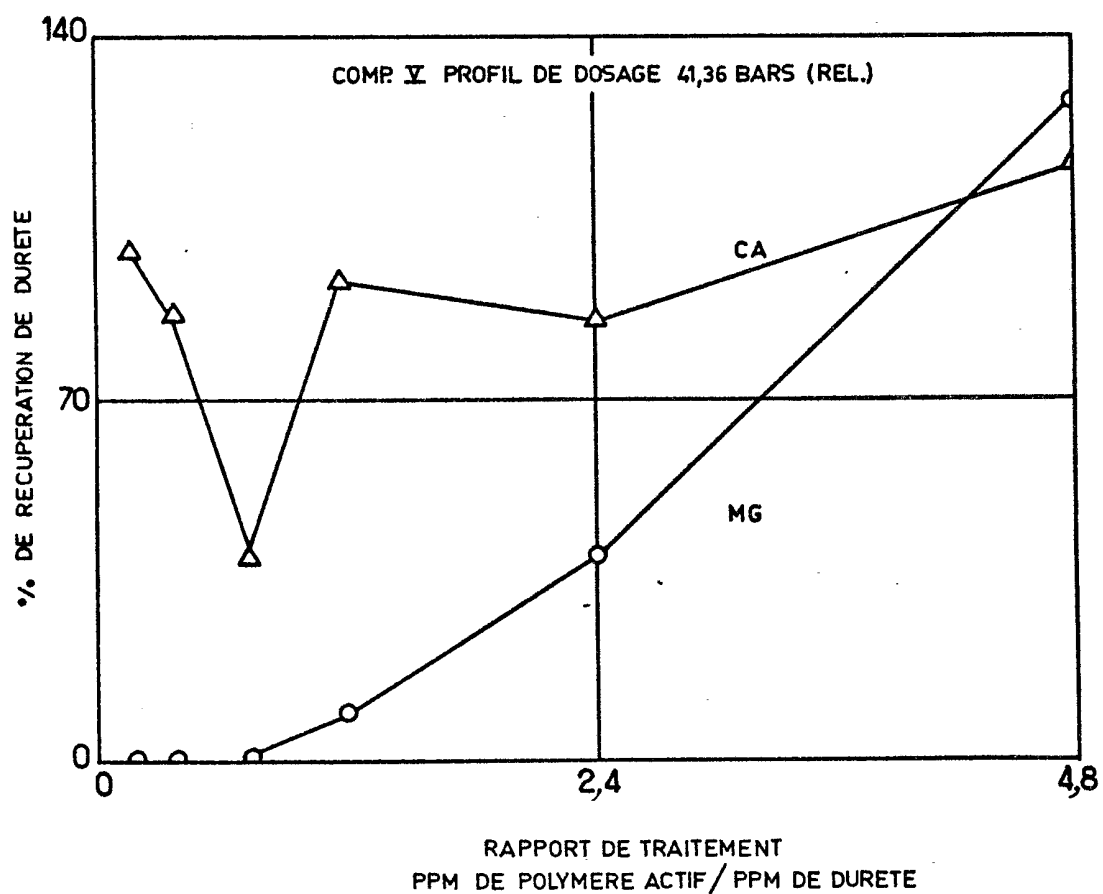
11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que le second polymère vinylique anionique soluble dans l'eau dispersant est un copolymère acide acrylique-vinylsulfonate soluble dans l'eau ayant :

(a) 5 à 25 moles pour cent de vinylsulfonate ;
(b) 95 à 75 moles pour cent d'acide acrylique ; et
(c) un poids moléculaire compris entre 1000 et
35 6 000.

12. Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que le second polymère vinylique anionique soluble dans l'eau dispersant est un polymère d'acide acrylique ayant un poids moléculaire compris entre 2 000 et 4 000.

1/6

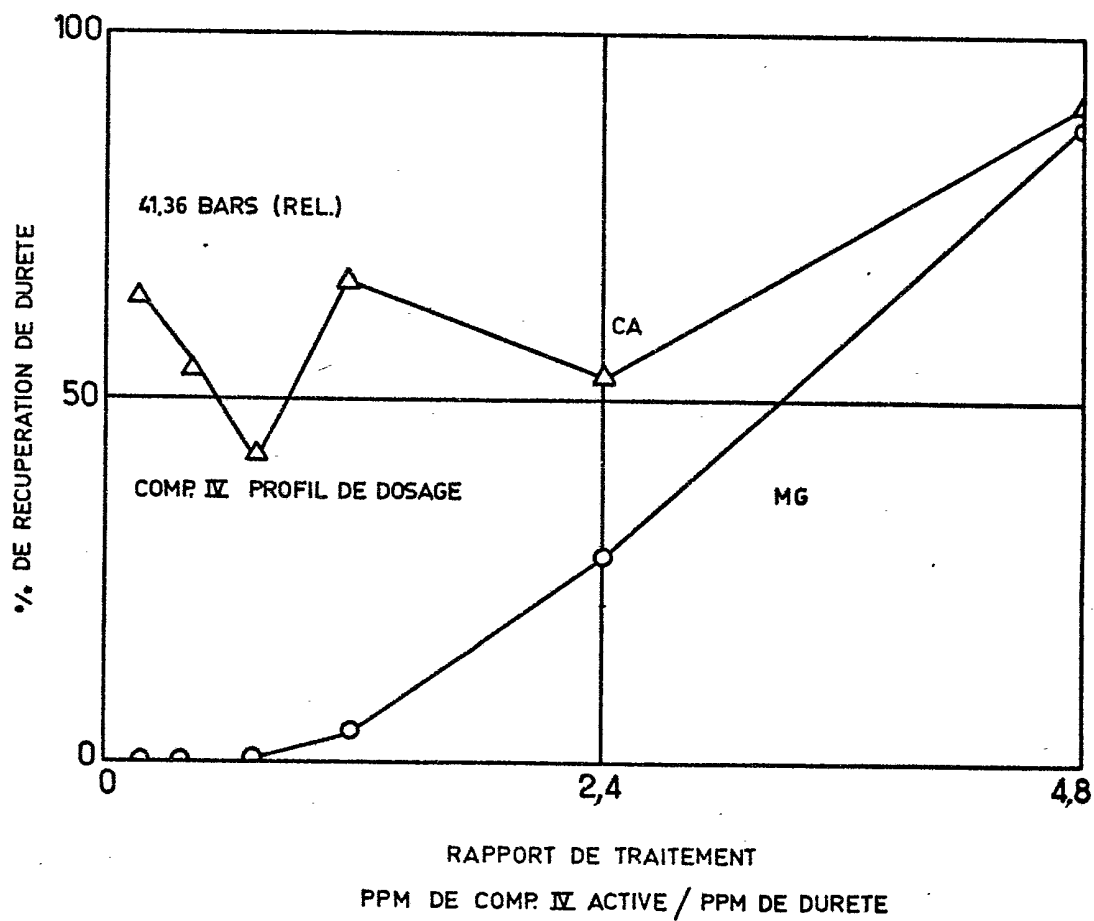
FIG. 1



PROFIL DE DOSAGE DE COMP. V A UNE PRESSION RELATIVE DE 41,36 BARS
ET UN FLUX THERMIQUE DE 298 000 K CAL / M² PAR HEURE

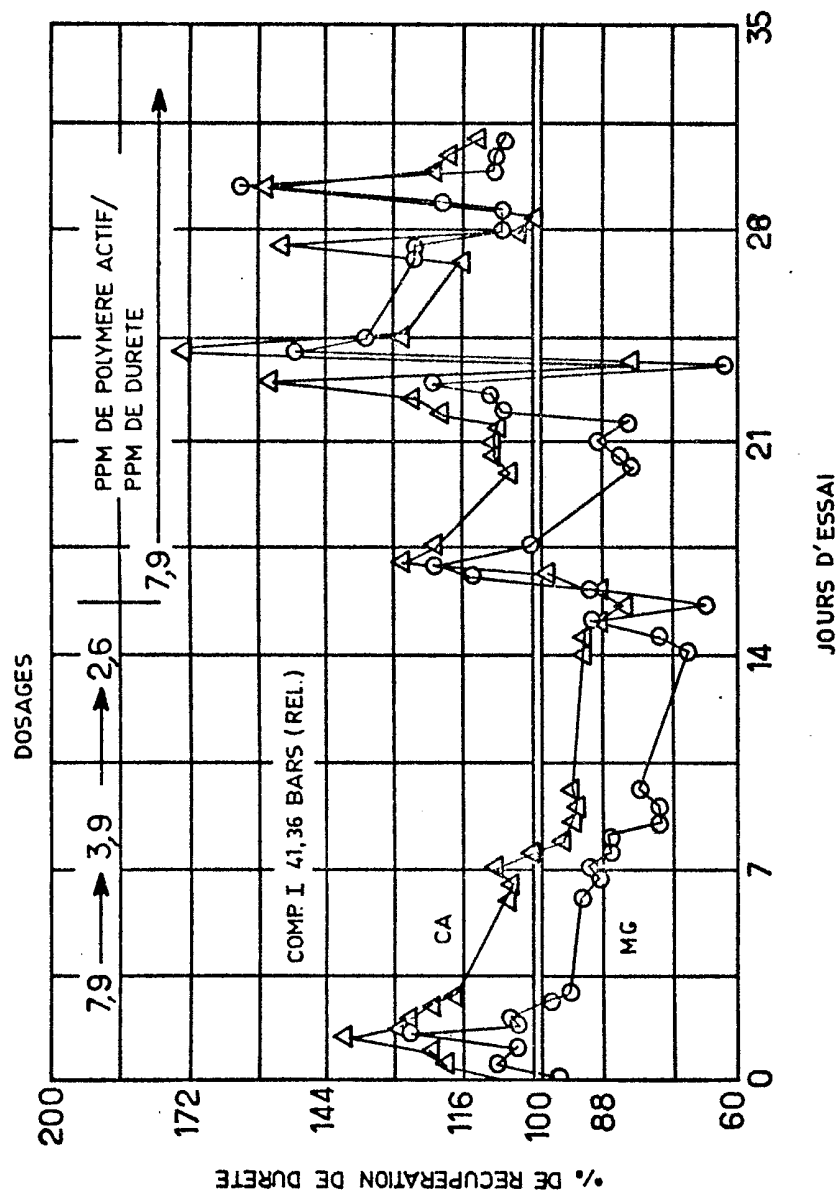
FIG. 2

3/6



PROFIL DE DOSAGE DE COMP. IV A UNE PRESSION RELATIVE DE 41,36 BARS
ET UN FLUX THERMIQUE DE 298 000 K CAL / M² PAR HEURE

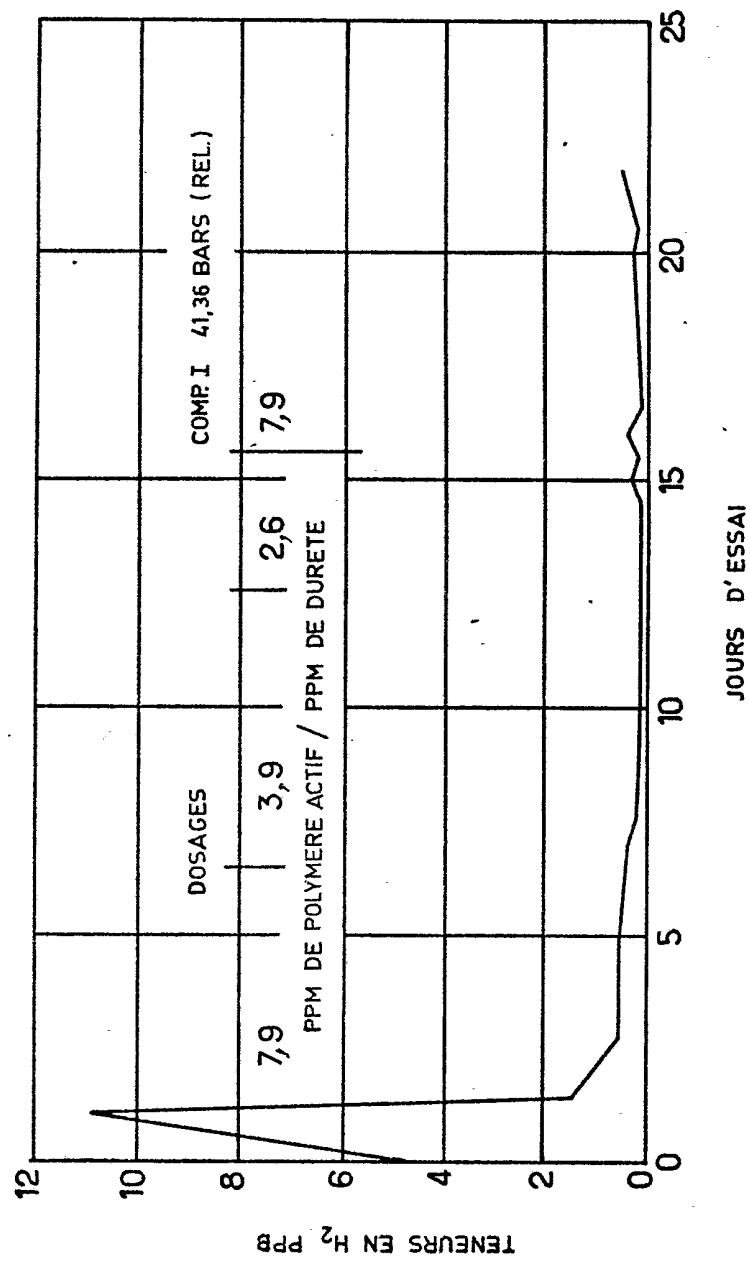
FIG. 3



RECUPERATIONS DE DURETE OBTENUES PAR LE
TRAITEMENT AVEC COMP I SUR CHAUDIERE EXPERIMENTALE

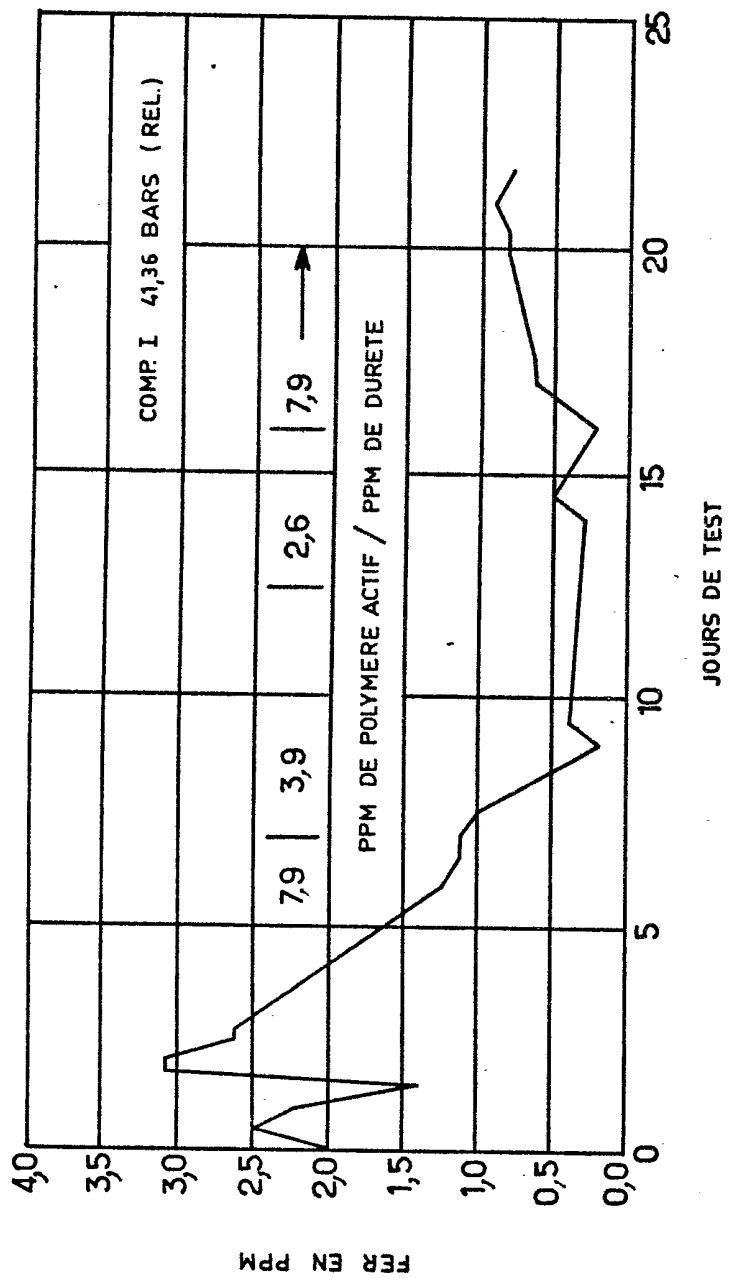
FIG. 4

5/6



LECTURES D'HYDROGENE DURANT L'ESSAI AVEC COMP I SUR CHAUDIERE EXPERIMENTALE

FIG. 5



TENEUR EN FER DE L'EAU DE CHAUDIERE DURANT L'ESSAI AVEC
COMP. I SUR CHAUDIERE NON EXPERIMENTALE

FIG. 6