

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 476 684

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 80 03890**

-
- (54) Procédé pour inhiber la corrosion d'appareils en titane.
- (51) Classification internationale (Int. Cl.³). C 23 F 11/18, 11/06; D 21 C 9/16 // C 22 B 34/12; C 22 C 14/00.
- (22) Date de dépôt 21 février 1980.
- (33) (32) (31) Priorité revendiquée :
- (41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 35 du 28-8-1981.
-
- (71) Déposant : Société anonyme dite : INTEROX, résidant en Belgique.
- (72) Invention de : Lucien Clerbois et Lucien Plumet.
- (73) Titulaire : *Idem* (71)
- (74) Mandataire : Solvay et Cie (société anonyme), direction nationale pour la France, 12, cours Albert-1^{er}, 75383 Paris Cedex 08.
-

- 1 -

Procédé pour inhiber la corrosion d'appareils en titane

Cas INT.80/2

INTEROX (Société Anonyme)

La présente invention concerne un procédé pour inhiber la corrosion d'appareils en titane ou en alliages contenant du titane par des solutions aqueuses contenant un composé peroxydé et plus particulièrement par des solutions aqueuses alcalines contenant un composé peroxydé tel que le peroxyde d'hydrogène.

Le titane et ses alliages sont des matériaux fréquemment utilisés dans la réalisation d'équipements pour des installations industrielles de blanchiment de matières cellulosiques. Souvent ces installations comportent des appareils polyvalents dans lesquels on peut mettre en oeuvre divers types de réactifs fort différents. Il en est ainsi par exemple dans les installations de blanchiment de matières textiles, dans les installations de blanchiment dynamique de pâtes à papier, ainsi que dans certaines installations classiques de blanchiment de pâtes kraft qui comportent un stade final à tous usages. L'appareillage de pareilles installations est réalisé au moins en partie en titane ou en un de ses alliages.

Le titane et ses alliages pouvant être corrodés par certaines solutions aqueuses utilisées couramment en blanchiment, telles que les solutions aqueuses alcalines de composés peroxydés, on est limité dans le choix des réactifs ou de leur concentration à

- 2 -

mettre en oeuvre dans les installations comportant des surfaces qui sont en contact avec de telles solutions et qui sont en titane ou en un de ses alliages.

Pour inhiber la corrosion du titane dans ces conditions, on a 5 proposé (T.M.Sigalovskaya, M.P.Kalyanova, V.I.Kazarin, L.V.Aleshina et N.D.Tomashov, Zashchita Metallov, 1976, vol.12 (4), p.363-367) d'ajouter à la solution corrodante de l'hexamétaphosphate de sodium ou du silicate de sodium. La réduction de la corrosion observée est cependant insuffisante pour que le procédé puisse 10 être appliqué industriellement.

La présente invention a pour but de rendre possible l'utilisation de solutions aqueuses contenant un composé peroxydé dans des appareils en titane ou en alliages contenant du titane par exemple dans des installations de blanchiment. De plus, le procédé 15 selon l'invention présente l'avantage, lorsqu'il est appliqué dans des installations utilisées pour le blanchiment de matières cellulosiques, d'améliorer sensiblement l'effet de blanchiment. Il permet en outre, dans le cas de la production de pâtes à papier, d'obtenir de très bons rendements.

20 L'invention concerne à cet effet un procédé pour inhiber la corrosion d'appareils en titane ou en alliages contenant du titane par des solutions aqueuses contenant un composé peroxydé selon lequel on met en oeuvre une solution contenant des ions de calcium, de strontium ou de baryum.

25 Les ions des métaux alcalino-terreux peuvent être apportés à la solution sous la forme de divers types de composés. En général, on met en oeuvre des composés solubles dans la solution aux concentrations utilisées; on peut employer des composés solubles organiques ou inorganiques. De préférence, on utilise les acétates, 30 les nitrates, les hydroxydes, les sulfates, les chlorates, les hypochlorites ou les halogénures tels que les chlorures. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec les acétates, les carbonates et les bicarbonates, les nitrates, les sulfates et les chlorures. On peut également utiliser des mélanges de ces 35 composés ainsi que des mélanges d'ions. Dans le cas de l'emploi

d'ions de calcium, on peut avantageusement utiliser pour constituer la solution de l'eau dure en ajustant éventuellement la teneur en ions à la valeur souhaitée par addition d'ions.

La quantité d'ions mise en oeuvre dans la solution est en 5 général comprise entre 0,0001 et 0,5 atome gramme par litre de solution. De préférence, on utilise une solution contenant des ions en quantité comprise entre 0,001 et 0,1 atome gramme par litre.

Le procédé selon l'invention peut être utilisé pour inhiber 10 la corrosion du titane ou des alliages contenant du titane au contact de solutions de compositions diverses. Il est en général utilisé pour inhiber la corrosion par des solutions aqueuses contenant un ou plusieurs composés peroxydés de nature organique ou inorganique. L'invention peut ainsi s'appliquer à l'inhibition 15 de la corrosion par des solutions contenant des peroxydes organiques tels que les peroxyacides et leurs sels ainsi que les peroxydes d'acyle correspondants. Elle s'applique notamment à l'inhibition de la corrosion par des solutions de peroxyacides aliphatiques, tels que l'acide peracétique, l'acide perpropionique et l'acide 20 perbutyrique, et de leurs sels.

L'invention est avantageusement appliquée à l'inhibition de la corrosion par des solutions contenant des composés peroxydés inorganiques tels que le peroxyde d'hydrogène et les peroxydes et persels de métaux alcalins. Le procédé selon l'invention convient 25 particulièrement bien pour inhiber la corrosion par des solutions contenant du peroxyde d'hydrogène ou des peroxydes de métaux alcalins, et plus particulièrement les peroxydes de sodium et de potassium.

La concentration en composés peroxydés de la solution est 30 variable et dépend de l'usage auquel cette dernière est destinée. En général, cette concentration est comprise entre 0,1 et 100 g/l.

Le procédé selon l'invention convient particulièrement bien pour inhiber la corrosion par des solutions alcalines. L'alcalinité de ces solutions peut leur être conférée directement par le 35 composé peroxydé lorsqu'il a lui-même un caractère basique ou par

la présence d'un ou de plusieurs composés à caractère basique. Le pH de ces solutions alcalines est en général supérieur à 8 et le plus souvent compris entre 8,5 et 13.

Les composés responsables de l'alcalinité des solutions 5 corrodantes peuvent être de natures diverses. Le plus souvent, ce sont des silicates, des phosphates, des carbonates, des borates ou des hydroxydes d'ammonium et de métaux alcalins, plus particulièrement de sodium et de potassium. D'autres composés à caractère basique peuvent bien entendu être également présents. Le procédé 10 selon l'invention convient particulièrement bien pour inhiber la corrosion par des solutions contenant un hydroxyde de métal alcalin, plus particulièrement de sodium et de potassium.

La concentration en composés à caractère basique est variable et dépend de l'usage auquel la solution est destinée. En général, 15 elle est comprise entre 0 et 100 g/l, et le plus souvent entre 1 et 100 g/l.

D'excellents résultats ont été obtenus en appliquant le procédé selon l'invention à l'inhibition de la corrosion par des solutions contenant un peroxyde de sodium ou de potassium ou des 20 solutions contenant du peroxyde d'hydrogène et un hydroxyde de sodium ou de potassium.

Les solutions de composés peroxydés peuvent également contenir d'autres substances choisies en fonction du domaine spécial d'application de ses solutions. Elles peuvent ainsi contenir des 25 stabilisants des composés peroxydés, des activateurs des composés peroxydés, des agents servant à régler le pH, etc.

Les températures auxquelles le titane ou ses alliages sont soumis à l'action des solutions corrodantes sont variables. En général elles sont comprises entre 0 et 150°C.

30 Le procédé selon l'invention convient pour l'inhibition de la corrosion d'appareils constitués totalement ou partiellement en titane ou en alliages contenant du titane de natures très diverses. En général, les surfaces en contact avec les solutions sont constituées de 80 à 100 % de titane et de 0 à 20 % d'éléments 35 tels que l'aluminium, le chrome, le fer, le tantale, le molybdène,

l'étain, le vanadium, le niobium, le palladium, le carbone, l'azote, ou l'hydrogène.

Le procédé selon l'invention peut ainsi être appliqué à diverses qualités commerciales de titane "pur" telles que les 5 qualités Ti35A, Ti50A, Ti65A et Ti75A et à divers alliages tels que les alliages Ti-140A, Ti-155A, Ti-0,20Pd, Ti-5Al-2,5Sn, Ti-6Al-4V, Ti-7Al-2Nb-1Ta, Ti-8Al-1Mo-1V, Ti-6Al-4V-1Sn, Ti-6Al-6V-2,5Sn, Ti-6Al-2Mo, Ti-7Al-3Mo, Ti-4Al-3Mo-1V, Ti-0,15Pd et Ti-0,3Mo-0,8Ni.

10 Le procédé selon l'invention convient pour diverses opérations où l'on met en oeuvre des solutions aqueuses de composés peroxydés. Il peut ainsi avantageusement être utilisé dans le blanchiment de matières cellulosiques et en particulier dans le blanchiment des matières textiles, des fibres et des pâtes à papier vierges ou 15 obtenues au cours d'un procédé de régénération de vieux papiers. Le procédé selon l'invention est ainsi avantageusement utilisé dans le blanchiment des pâtes à papier mécaniques, chimiques et semi-chimiques, chimicomécaniques ou thermomécaniques. De bons résultats ont été obtenus en appliquant le procédé selon l'invention aux techniques de blanchiment dynamique.

20 Pour cet usage particulier, la solution peut contenir, outre le composé peroxydé qui est de préférence le peroxyde d'hydrogène ou le peroxyde de sodium et l'eau, une base, lorsque le composé peroxydé est le peroxyde d'hydrogène, choisie parmi l'hydroxyde de potassium et l'hydroxyde de sodium, ce dernier étant préféré, 25 ainsi que certains additifs tels que les séquestrants et les stabilisants des composés peroxydés.

Les températures auxquelles on réalise le blanchiment dynamique des pâtes à papier sont variables. Elles sont en général comprises 30 entre 20 et 130°C et de préférence entre 25 et 100°C. La durée du blanchiment peut varier dans de larges limites : elle est en général comprise entre 0,5 et 100 minutes. Les consistances des pâtes sont en général comprises entre 0,1 et 25 %.

Les réactifs sont habituellement présents dans les solutions 35 à raison respectivement de 0,1 à 20 % en poids de composé peroxydé,

- de 0 à 20 % en poids de composé à caractère basique (lorsque le composé peroxydé n'a pas de caractère basique, cette teneur est habituellement comprise entre 0,1 et 20 %) et de 0 à 5 %, plus particulièrement de 0,01 à 5 %, d'additifs divers par rapport au 5 poids de pâte sèche. Comme additifs convenant pour la stabilisation de composés peroxydés, on peut utiliser les polymères dérivés d'un acide alpha-hydroxyacrylique décrits dans le brevet français 2 342 365 déposé le 21.2.1977 au nom de SOLVAY & Cie, leurs sels et leurs dérivés ou des acides alkylidène-polyphosphoniques et 10 leurs dérivés tels que les acides aminotri(méthylènephosphonique), 1-hydroxyéthylidène-1,1-diphosphonique, éthylènediaminotétrra(méthylènephosphonique), hexaméthylènediaminotétrra(méthylène-phosphonique) et diéthylènetriaminopenta(méthylènephosphonique) ainsi que leurs sels.
- 15 Afin d'illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée, on donne ci-après des exemples mettant en évidence l'efficacité du procédé selon l'invention (exemples 1 à 23) et montrant la compatibilité des ions avec les milieux de blanchiment de pâtes à papier (exemples 24 à 38).
- 20 Exemples 1 à 23

Dans un récipient thermostatisé, de 200 cm³ environ, muni d'un dispositif de trop-plein, on dispose verticalement trois électrodes cylindriques en titane CONTIMET 30 de 9 mm de diamètre et de 53 mm de hauteur ainsi que deux éprouvettes dans le même 25 matériau de 50 mm de hauteur, 20 mm de largeur et 2 mm d'épaisseur. Les électrodes et éprouvettes ont été au préalable décapées au moyen d'une solution aqueuse contenant par litre 122 cm³ d'acide nitrique concentré et 46 g de fluorure de sodium et ensuite passivées par de l'acide nitrique à 10 %.

30 Le récipient est alimenté en continu au moyen d'une solution aqueuse à 30 % de peroxyde d'hydrogène avec un débit de 50 cm³/heure et au moyen d'une solution aqueuse alcaline dont la composition est donnée au Tableau I avec un débit de 3,6 l/heure. Pour l'exemple 22, la solution alcaline a été réalisée avec de l'eau 35 de ville ayant une dureté de 29,5 degrés français. Les deux

solutions sont mélangées au contact des éprouvettes et des électrodes. Le trop-plein est recueilli dans un réservoir thermostatisé. La température du récipient et du réservoir est de 80°C.

Les solutions mises en oeuvre contiennent, comme séquestrant, 5 soit du poly-alpha-hydroxyacrylate de sodium, vendu sous la marque CLARENNE par SOLVAY & Cie, de qualité S, soit du diéthylène-triamine-penta(méthylènephosphonate de sodium) vendu sous la marque DEQUEST par MONSANTO, de qualité 2066.

Le pH de la solution est contrôlé au moyen d'un pH mètre 10 disposé dans le récipient. La teneur en peroxyde d'hydrogène est dosée en début et en fin d'expérience dans le réservoir.

La résistance de polarisation est mesurée en continu au moyen des électrodes. La perte de poids correspondante est calculée selon la méthode décrite dans l'article de L.Clerbois, 15 Centre Belge de l'Etude de la Corrosion, Rapport Technique, 1973, 122, 209.1.

Le poids des éprouvettes est contrôlé avant et après chaque essai et la perte de poids par mesure directe a été exprimée en mm/an (1 mm/an correspond à 12,5 g par jour et par m² de surface).

20 Les conditions opératoires et les résultats obtenus sont rassemblés au Tableau I ci-après. Les essais 1 à 6 ont été réalisés à titre de comparaison.

TABLEAU I

Exemple N°	NaOH g/1	séquestrant g/1 *	Marque et qualité	inhibiteur		H ₂ O ₂ g/1	durée heure	pH	pertes de poids par mesure de résistance de polarisation		pertes de poids par mesure par éprouvette directe	
				g/1	Nature				debut	fin	éprouvette 1 mm/an	éprouvette 2 mm/an
1	2	1	Clarène S	-	-	4,1	4,1	1	10,4	19,1	0	31,4
2	2	1	Clarène S	1	(NaPO ₃) ₆	4,0	4,0	1	10,4	11,6	39,3	11,0
3	2	1	Clarène S	2	silicate de Na	4,0	4,0	1	10	9,1	52,3	7,8
4	2	1	Clarène S	1	(NaPO ₃) ₆	3,6	3,7	1	10,3	8,6	55,5	7,6
				1	silicate de Na							
5	2	1	Clarène S	1	MgCl ₂	3,4	4,4	1	10,1	9,2	51,8	11,2
6	2	1	Clarène S	1	MgSO ₄	3,9	4,4	1	10	7,2	62,3	7,3
7	2	1	Clarène S	1	(CH ₃ COO) ₂ Ba	4,8	4,1	1	10,1	0,5	97,4	0
8	2	1	Clarène S	1	BaSO ₄	3,4	4,6	1	10,4	0,4	97,9	0,9
9	2	1	Clarène S	0,14	Ba(NO ₃) ₂	3,8	4,1	7	10,3	0,86	95,5	0,67
10	2	1	Clarène S	0,7	Ba(NO ₃) ₂	4,1	4,1	7	10,6	0,003	99,9	0
11	2	1	Clarène S	1	BaCl ₂	2,8	3,4	1	9,8	0,006	99,9	0,4

TABLEAU I

Exemple N°	NaOH g/1	séquestrant g/1	Marque et qualité	Inhibiteur		H ₂ O ₂ g/1	durée heure	pH par mesure de résistance de polarisation	pertes de poids par mesure directe		éprouvette 1 mm/an	éprouvette 2 mm/an	inhi- bition %
				g/1	Nature				mm	mm			
12	2	1	Clarène S	1	(CH ₃ COO) ₂ Sr	3,7	4,2	1	10	0,003	99,9	0	0
13	2	1	Clarène S	0,7	Sr(NO ₃) ₂	3,8	3,8	7	10,6	0,010	99,9	0	0
14	2	1	Dequest 2066	0,7	Sr(NO ₃) ₂	4,2	3,5	7	10,5	0,038	99,8	0,02	0
15	2	1	Clarène S	0,5	SrCl ₂	3,8	4,1	7	10,6	0,002	99,9	0	0
16	2	-	-	1	SrCl ₂	4,2	4,3	1	10,4	0,003	99,9	non mesuré	100
17	2	1	Clarène S	1	(CH ₃ COO) ₂ Ca	2,8	2,4	1	10	0,5	97,4	0	0
18	2	1	Clarène S	1	CaSO ₄	3,2	2,6	1	10	0,5	97,4	gain	>100
19	2	1	Clarène S	1	Ca(NO ₃) ₂	3,6	3,1	1	9,9	0,3	98,4	0	100
20	2	1	Clarène S	1	CaCl ₂	3,1	0,7	7	10,2	0,002	99,9	gain	>100
21	2	-	-	1	CaCl ₂	3,7	3,7	1	10,5	0,003	99,9	non mesuré	
22	2	1	Clarène S	0,295	CaCO ₃	4,1	4,1	1	10,4	0,010	99,9	0	100
23	2	1	Clarène S	{ 0,2 0,5	CaCl ₂ MgSO ₄	4,3	4,6	1	10,4	0,61	96,8	0	100

* exprimé en matières actives.

- 10 -

L'examen des résultats consignés au Tableau I montre que l'emploi d'ions selon l'invention permet de réduire très sensiblement, voire supprimer la corrosion, alors que des inhibiteurs connus (silicate de sodium et hexamétaphosphate de sodium) sont 5 beaucoup moins efficaces. De même, on voit que les ions magnésium, lorsqu'ils sont utilisés seuls, ne permettent pas d'inhiber suffisamment la corrosion.

Exemples 24 à 38

Des essais de blanchiment ont été réalisés dans un appareil 10 de laboratoire convenant pour le blanchiment dynamique sur deux pâtes krafts semi-blanchies préalablement par une séquence CED conventionnelle. La consistance des pâtes est dans tous les cas de 10 %. La température est maintenue à 70°C et la durée de 15 l'opération est de 10 minutes. La vitesse d'élution de la solution de blanchiment est de 50 cm³/min.

Après le blanchiment on procède à une acidification de la pâte et on prélève un échantillon pour la détermination de la mesure de blancheur selon la norme ISO 2470.

Deux séries d'essais ont été réalisées. La première série 20 d'essais a été réalisée sur une pâte dont la blancheur de départ était de 71°ISO.

Les conditions opératoires et les résultats obtenus sont rassemblés au Tableau II ci-après. Les essais 24 et 28 ont été réalisés en présence d'une grille de titane. Les essais 24 et 25 25 ont été réalisés à titre de comparaison.

- 11 -

TABLEAU II

ESSAI N°	24	25	26	27	28	29	30	31
<u>Réactifs</u>								
H ₂ O ₂ , g/100g m.s.	2	2	2	2	2	2	2	2
NaOH, g/100g m.s.	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
MgSO ₄ , 7H ₂ O g/100g m.s.	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
"Clarène S", g/100g m.s.	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
CaCl ₂ , g/l	-	-	-	-	-	-	-	1
SrCl ₂ , g/l	-	-	-	1	0,5	0,5	0,1	-
BaCl ₂ , g/l	-	-	1	-	-	-	-	-
<u>Acidification</u>								
de la pâte par								
HCl					x	x	x	
H ₂ SO ₄	x	x	x	x				x
Blancheur finale, °ISO	78,9	78,0	81,6	81,5	81,5	81,6	79,6	77,6

m.s. : matières cellulosiques sèches

La seconde série d'essais a été réalisée sur une pâte dont la blancheur de départ était de 69°ISO, la viscosité de 12,5 mPa.s. et le degré de polymérisation moyen de 990.

Après acidification de la pâte au moyen d'acide sulfurique on prélève un échantillon pour la détermination de la mesure de blancheur et la mesure de viscosité selon la norme TAPPI-T-230. Le degré de polymérisation est calculé à partir des mesures de viscosité selon les relations données dans la norme SCAN-C-15 (1962).

Les conditions opératoires et les résultats obtenus sont rassemblés au Tableau III ci-après. Les essais 32 et 33 ont été réalisés à titre de comparaison.

- 12 -

TABLEAU III

ESSAI N°	32	33	34	35	36	37	38
<u>Réactifs</u>							
H ₂ O ₂ , g/100g m.s.	2	2	2	2	2	2	2
NaOH, g/100g m.s.	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
MgSO ₄ , 7H ₂ O g/100g m.s.	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
"Dequest 2066", g/100g m.s.	-	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
CaCl ₂ , g/l	-	-	0,25	0,50	1,0	-	-
SrCl ₂ , g/l	-	-	-	-	-	0,5	-
BaCl ₂ , g/l	-	-	-	-	-	-	0,5
<u>Résultats</u>							
Viscosité, mPa.s.	10,8	11,6	11,6	11,6	11,6	11,7	11,7
Degré de polymérisation moyen	915	955	955	955	955	960	960
Chute du degré de polymérisation moyen, %	7,6	3,5	3,5	3,5	3,5	3,0	3,0
Blancheur finale, °ISO	77,7	77,6	79,4	80,5	81,6	79,7	79,6

m.s. : matières cellulosiques sèches

REVENDEICATIONS

- 1 - Procédé pour inhiber la corrosion d'appareils en titane ou en alliages contenant du titane par des solutions aqueuses contenant un composé peroxydé caractérisé en ce qu'on met en 5 oeuvre une solution contenant des ions de calcium, de strontium ou de baryum.
- 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les ions sont apportés à la solution sous la forme d'un composé choisi parmi les acétates, les carbonates et les bicarbonates, 10 les nitrates, les sulfates, les hydroxydes, les chlorates, les hypochlorites et les halogénures.
- 3 - Procédé selon la revendication 1 à 2, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre une quantité d'ions comprise entre 0,001 et 0,1 atome gramme par litre.
- 15 4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on utilise une solution contenant du peroxyde d'hydrogène ou du peroxyde de sodium.
- 5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on utilise une solution contenant en 20 outre un composé à caractère basique.
- 6 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le composé à caractère basique est un hydroxyde de sodium ou de potassium.
- 7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, 25 caractérisé en ce qu'il est appliqué dans le blanchiment de matières cellulosiques.
- 8 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'il est appliqué dans le blanchiment dynamique des pâtes à papier.
- 30 9 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'on utilise une solution contenant de 0,1 à 20 % de composé peroxydé, de 0 à 20 % de composé à caractère basique et de 0 à 5 % d'additifs par rapport au poids de matières cellulosiques sèches.

- 14 -

10 - Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'on utilise une solution contenant des additifs convenant pour la stabilisation des composés peroxydés.