

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 80 18237

⑤④ Procédé pour contrôler la corrosion des surfaces en métal dans un système de chaudière.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). C 23 F 11/06.

②② Date de dépôt..... 20 août 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *EUA, 12 octobre 1979, n° 084520; 26 décembre 1979, n° 107486.*

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 16 du 17-4-1981.

⑦① Déposant : Société dite : CHEMED CORPORATION, résidant aux EUA.

⑦② Invention de : Herman Kerst.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Z. Weinstein,
20, av. de Friedland, 75008 Paris.

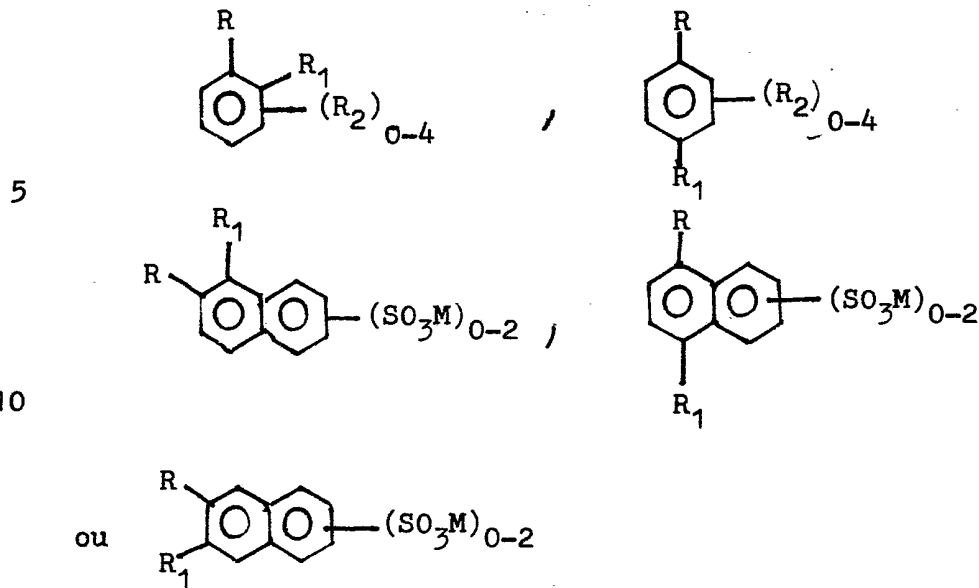
La présente invention se rapporte à un procédé pour retarder la corrosion dans des systèmes d'eau d'alimentation de chaudière, du fait de l'oxygène dissous en ajoutant, à l'eau de la chaudière, comme agent d'épuration de l'oxygène, de l'hydroquinone ou certains dérivés de cette dernière. La présente invention est destinée à une utilisation dans tout système d'eau d'une chaudière, par exemple à des pressions de l'ordre de 0 à 68,6 bars ou plus. Les surfaces en métal exposées à ces conditions sont généralement en fer et en acier.

Dans des systèmes de chaudière, la corrosion peut se produire dans les conduites d'alimentation, les réchauffeurs, les économiseurs, les chaudières, les conduites de vapeur et de retour en fer et en acier. L'oxygène dissous dans l'eau est un facteur principal influençant la corrosion de ces métaux. Le contrôle du problème de la présence d'oxygène dans des systèmes de chaudière, en particulier dans la section d'eau d'alimentation, par les agents d'épuration d'oxygène traditionnels, le sulfite de sodium ou l'hydrazine, ne s'est pas révélé tout-à-fait satisfaisant, parce qu'ils ne sont pas très efficaces à de basses températures.

Ainsi, bien que l'on connaisse un certain nombre d'agents d'épuration d'oxygène pour le contrôle de la corrosion dans des systèmes d'eau de chaudière, ils ne sont pas tout-à-fait satisfaisants.

On a maintenant trouvé que par la mise en pratique de la présente invention, on obtenait un nouveau procédé pour le contrôle de la corrosion dans les systèmes d'eau de chaudière et autres systèmes aqueux permettant de surmonter de nombreux inconvénients de l'art antérieur.

Les agents d'épuration d'oxygène (les additifs) envisagés dans la présente invention sont les o- ou p-dihydroxy, diamino et aminohydroxy benzènes et leurs dérivés substitués en alcoyle inférieur, c'est-à-dire :



où R et R₁ sont indépendamment choisis parmi -OH ou -NH₂, R₂ (quand il est présent) est un ou plusieurs groupes alcoyles de faible poids moléculaire, où le groupe alcoyle a de 1 à 8 atomes de carbone, M est H, Na ou K ou leurs permutations.

20

Ces additifs peuvent être ajoutés à l'eau d'alimentation en une quantité efficace selon la quantité d'oxygène présent, afin de maintenir une faible quantité résiduelle de l'additif au point d'entrée dans la chaudière. La

25

quantité amenée doit être de 0,1 à 20 de préférence de 1 à 5 fois la concentration en oxygène, sur une base pondérale et la quantité résiduelle est généralement de 0,1 à 1 partie par million.

30

La capacité de l'hydroquinone pour réagir avec l'oxygène est connue depuis longtemps. On peut par exemple se référer à Green et Branch, J.A.C.S. 63, 3441 (1941). La quinone est enseignée comme catalyseur pour l'hydrazine dans le nettoyage ou l'épuration d'oxygène dans le brevet

35

U.S. N° 3 551 349. La description mentionne l'hydroquinone. Le brevet U.S. N° 4 096 090 enseigne l'utilisation d'hydroxyamines ou de diphenols ortho disubstitués comme

faisant partie du système du catalyseur pour catalyser la réaction entre l'oxygène et l'hydrazine. Par le même inventeur, le brevet U.S. N° 4 026 664 couvre un type semblable d'invention. Le brevet U.S. N° 3 843 547 enseigne
5 l'utilisation essentiellement des mêmes types de composés ortho ou para dihydroxyamine et diamino couverts par cette description, mais simplement comme catalyseurs, présents en faibles quantités, pour la réaction hydrazine-oxygène. Le brevet U.S. N° 1 988 823 enseigne également
10 l'utilisation de l'hydroquinone comme faisant partie d'une composition d'enlèvement de la rouille pour empêcher l'attaque sur le cuivre, le laiton, l'aluminium ou les soudures. Cependant, autant qu'on le sache, aucun des composés de la classe décrite ici n'a jamais été utilisé
15 auparavant pour épurer l'oxygène dans des eaux de chaudière ou dans d'autres systèmes aqueux fermés.

Dans la présente description, eau d'alimentation de chaudière, eau de chaudière et système d'eau de chaudière signifient l'eau dans le système de la chaudière
20 plus des quantités mineures de sels et air et/ou oxygène dissous, résultant de l'utilisation des eaux commercialisées dans les systèmes de chaudière. De tels systèmes peuvent également contenir de faibles quantités d'additifs normalement utilisés pour le contrôle de la corrosion,
25 du tartre, de la sédimentation, du pH, de la dureté et analogues. Dans la présente invention, on envisage l'addition de l'additif au système d'eau d'alimentation au point le plus tôt possible dans le système.

La mise en pratique de l'invention deviendra mieux
30 apparente à la lecture des exemples non limitatifs qui suivent.

EXEMPLE 1

Les travaux expérimentaux en laboratoire qui suivent montrent qu'au-dessus d'un pH de 8,5, l'hydroquinone
35 est un agent efficace de désoxygénation pour l'eau à la température ambiante (20°C). La vitesse de la réaction est

accrue par un pH et une température supérieurs. Aucun catalyseur n'est nécessaire.

Des essais ont été effectués dans une bouteille d'oxygène d'un volume de 2 litres, avec agitateur et électrode d'oxygène, à la température ambiante. Les résultats sont comparés à ceux donnés par le sulfite de sodium, et l'hydrazine. Les résidus d'oxygène en fonction du temps sont indiqués au tableau. Les résultats avec l'hydroquinone sont très favorables quand on les compare avec ceux donnés par d'autres agents d'épuration de l'oxygène. De plus, il n'y a pas d'accumulation de sels dissous dûs au sulfite, et l'hydroquinone est bien meilleur marché que l'hydrazine.

TABLEAU

Concentration en oxygène dissous

Temps minutes	Na ₂ SO ₃	Hydroquinone			N ₂ H ₄
		5 ppm	10 ppm	20 ppm	
	76 ppm	5 ppm	10 ppm	20 ppm	10 ppm
0	8,75	8,85	8,85	8,80	8,40
1	6,40	4,15	0,50	0,20	---
2	4,70	3,90	0,12	0,02	---
3	3,50	3,78	0,11	0,00	---
4	2,60	3,70	0,10	0,00	---
5	1,95	3,60	0,10	0,00	---
10	0,48	3,15	0,05	0,00	---
15	0,15	2,82	0,00	0,00	---
30	0,00	2,20	0,00	0,00	8,00
24 h	0,00	1,00	0,00	0,00	3,05

EXEMPLE 2

Cet exemple donne un processus recommandé pour une utilisation de l'invention.

La chaudière utilisée est une chaudière Cleaver-Brooks, à tube d'eau, modèle S-WTHP-7A-1250 série

335, produisant 68,1 kg de vapeur sous pression, capacité 221.760 Cal/h, puissance équivalente : 20,12 KW. La capacité de la pompe d'alimentation en eau est de 68,13 l/h. L'eau utilisée est partiellement un condensat recyclé et
5 partiellement de l'eau d'appoint d'un puits profond.

On ajoute une solution aqueuse à 5% d'hydroquinone, et suffisamment d'alcali pour amener le pH à 8,5 à 11 et on pompe dans la conduite d'alimentation en eau. La quantité utilisée dépend de la quantité d'oxygène dans
10 l'eau d'alimentation. Le but est de prévoir suffisamment d'hydroquinone et d'alcali pour maintenir au moins 0,1-1 ppm d'hydroquinone résiduelle dans l'eau de la chaudière, tout en maintenant le pH à plus de 8,5 dans les conduites d'alimentation. L'analyse de l'hydroquinone résiduelle
15 doit être faite dans l'eau de la chaudière. La quantité d'hydroquinone amenée est ajustée pour maintenir la quantité résiduelle ci-dessus dans l'eau de la chaudière.

On a trouvé que l'hydroquinone, ajoutée à l'eau d'alimentation en tout point du système d'alimentation en
20 eau, à un pH au-dessus de 8 et de préférence de 8,5 à 11, réagissait avec l'oxygène dissous dans l'eau d'alimentation et fournissait une protection contre la corrosion aux surfaces métalliques. La quantité requise n'est que de 1 à 5 fois la quantité (en poids) d'oxygène présent, la
25 réaction se passe à la température ambiante et la seule nécessité est un pH alcalin supérieur à 8,0, la réaction étant d'autant plus rapide que le pH est plus élevé.

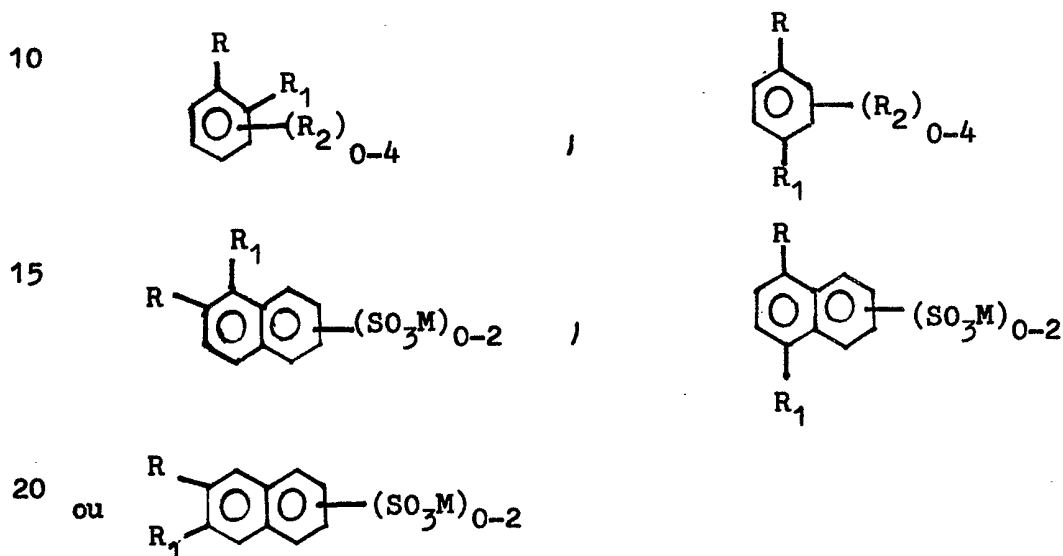
L'eau normale saturée d'air contient 7 à 9 parties par million d'oxygène selon la température et la pression
30 atmosphérique. Pour maintenir une faible quantité résiduelle d'hydroquinone, il faut, pour de l'eau saturée d'air, un peu plus de 28,35 g d'hydroquinone pour 3.785 litres d'appoint pour de l'eau saturée d'air. Après épuration de l'oxygène, cela donne une quantité résiduelle de l'ordre
35 de 0,1 à 1 ppm d'hydroquinone. Les eaux profondes sont habituellement loin d'être saturées d'air, l'eau de surface

peut être presque saturée. Les quantités d'hydroquinone nécessaires seront basées sur la quantité de l'oxygène présent et comme l'eau ne sera généralement pas saturée d'air, elles seront habituellement considérablement plus faibles que la quantité ci-dessus mentionnée. Cependant, il faut avoir pour but la même quantité résiduelle. Le rapport du poids de l'additif au poids d'oxygène dans l'eau d'alimentation est de l'ordre de 0,1-20:1 et de préférence de l'ordre de 1-5:1. Le traitement peut être ajouté en tout point pratique à proximité du début du système de traitement de l'eau d'alimentation. Il faut ajouter suffisamment d'alcali en même temps, si nécessaire, pour assurer de bons niveaux du pH.

Bien entendu, l'invention n'est nullement limitée aux modes de réalisation décrits qui n'ont été donnés qu'à titre d'exemple. En particulier, elle comprend tous les moyens constituant des équivalents techniques des moyens décrits ainsi que leurs combinaisons si celles-ci sont exécutées suivant son esprit et mises en oeuvre dans le cadre de la protection comme revendiquée.

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

1.- Procédé pour contrôler la corrosion des surfaces en métal dans un système de chaudière provoquée par l'oxygène dissous dans l'eau, caractérisé en ce qu'il
 5 consiste à ajouter, audit système, une quantité efficace, de 0,1 à 20 parties en poids par partie de l'oxygène dans l'eau, d'un agent d'épuration d'oxygène choisi dans le groupe consistant en



où R et R₁ sont indépendamment choisis dans le groupe
 25 consistant en -OH ou -NH₂; R₂ (quand il est présent) est un alcoyle inférieur contenant de 1 à 8 atomes de carbone; M est H, Na ou K; et leurs combinaisons.

2.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent d'épuration d'oxygène est utilisé en une
 30 quantité comprise entre 1 et 5 fois le poids de l'oxygène dans l'eau.

3.- Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'agent d'épuration de l'oxygène est de l'hydroquinone.

4.- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le pH est supérieur à 8.

5 en métal précitées sont en fer et/ou en acier; en ce que l'agent d'épuration est de l'hydroquinone ajoutée à l'eau d'alimentation de la chaudière; en ce que l'eau d'alimentation contient de l'oxygène dissous ; en ce que la quantité d'hydroquinone amenée est de 1 à 5 fois le poids d'oxygène dans l'eau d'alimentation; en ce que l'hydroquinone dans l'eau dans la chaudière est maintenue à environ 0,1-1 ppm; et en ce qu'on maintient le pH de l'eau d'alimentation de la chaudière entre 8 et 11.