

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 81 17946

(54) Procédé et composition, à base d'un nitrite minéral et d'un phosphonate, pour le traitement anticorrosion de l'eau d'un circuit.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). C 23 F 11/16, 11/18.

(22) Date de dépôt..... 23 septembre 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Grande-Bretagne, 25 septembre 1980, n° 80/30967.*

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 12 du 26-3-1982.

(71) Déposant : Société dite : DEARBORN CHEMICALS LTD, résidant en Grande-Bretagne.

(72) Invention de : John James Bennison et Philip Brocklebank.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

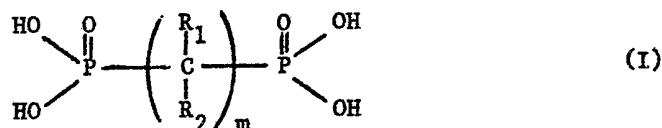
(74) Mandataire : Cabinet Beau de Loménie,
55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

La présente invention concerne le traitement de circuits et systèmes aqueux et, plus particulièrement, la réduction ou l'élimination de la corrosion dans des circuits ou systèmes aqueux.

On utilise de nombreux types différents de matière
5 pour éviter une corrosion dans des circuits ou systèmes aqueux. Ces matières comprennent des sels minéraux comme des nitrites et des chromates, des mono- et poly-phosphates minéraux et certains polymères hydrosolubles, ce qui comprend des matières naturelles comme des lignines et des féculs ou amidons, aussi bien que des matières
10 synthétiques comme des polyacrylates.

Des problèmes particuliers apparaissent dans des circuits de refroidissement soumis à un fonctionnement intermittent ou à des arrêts périodiques. Cela est dû au fait que la majorité des inhibiteurs de corrosion et des agents analogues n'agissent
15 efficacement que lorsque, dans le circuit, le système de refroidissement est en mouvement. En fait, les seules matières qui se sont avérées jusqu'à présent entièrement efficaces pour des systèmes et circuits impliquant des arrêts périodiques sont les nitrites et, dans une moindre mesure, les chromates. Malheureusement, cependant,
20 si les chromates sont efficaces, ils doivent être utilisés en des concentrations assez élevées; des quantités aussi élevées que 1000 ppm (millionième) ne sont pas inhabituelles. De telles quantités soulèvent des problèmes pour leur élimination car ces nitrites minéraux sont assez toxiques. Ainsi, la teneur maximale en azote permise par
25 l'Organisation Mondiale de la Santé dans l'eau de boisson équivaut à seulement 45 mg de nitrite de sodium par litre. Or, de telles quantités de nitrite sont inefficaces pour servir d'inhibiteur de corrosion dans des circuits de refroidissement soumis à un fonctionnement intermittent.

30 Il vient d'être trouvé, selon la présente invention, qu'il est possible d'obtenir une inhibition efficace de la corrosion si l'on utilise une quantité "non toxique" de nitrite minéral, c'est-à-dire de moins de 45 millionièmes, en combinaison avec une classe particulière de phosphonates. Il a été trouvé avec surprise qu'un
35 effet synergique se produit lorsqu'on utilise un nitrite minéral en combinaison avec un phosphonate répondant à la formule générale :



(dans laquelle m est un nombre entier valant 1 à 10; R₁ est un atome
 5 d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone; et
 R₂ est un groupe hydroxyle, un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle
 ayant 1 à 4 atomes de carbone) ou avec un sel minéral ou organique
 de ce phosphate.

Donc, la présente invention propose un procédé pour
 10 combattre l'inhibition dans des systèmes aqueux, procédé selon
 lequel on ajoute au circuit ou système aqueux au moins un nitrite
 minéral hydrosoluble et au moins un phosphonate de formule (I), comme
 défini ci-dessus.

Le phosphonate préféré est l'acide hydroxyéthylidène
 15 diphosphonique, c'est-à-dire le composé de formule (I) dans laquelle
 R₁ est un groupe méthyle, R₂ est un groupe hydroxyle et m vaut 1
 (AHEDP).

Il est possible d'ajouter les matières séparément
 mais il sera généralement plus commode de les incorporer ensemble
 20 sous forme d'une composition. Donc, la présente invention propose
 également une composition convenant pour être ajoutée à de l'eau en
 vue de réduire ou d'éviter la corrosion et qui comprend au moins
 un nitrite minéral hydrosoluble et au moins un phosphonate de
 formule (I) selon la définition ci-dessus.

25 Typiquement, le nitrite hydrosoluble est le nitrite de
 sodium, mais d'autres nitrites de métaux alcalins et, aussi, le
 nitrite de calcium peuvent également convenir.

Comme indiqué ci-dessus, en incorporant le phosphonate
 spécifié au nitrite minéral, on peut obtenir une inhibition efficace
 30 de la corrosion, même lorsque la concentration en nitrite est infé-
 rieure à 45 millionièmes. En fait, on a trouvé que des quantités aussi
 faibles que 10 millionièmes sont efficaces. De préférence, le nitrite
 est présent dans le système en une quantité de 10 à 35 millionièmes
 et notamment de 10 à 20 millionièmes. La quantité de phosphonate que
 35 l'on utilise sera généralement inférieure à celle du nitrite afin de

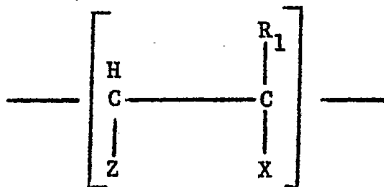
diminuer le prix de revient et, en général, des quantités de 0,1 à 20 millionièmes conviennent et l'on préfère des quantités de 0,5 à 5 millionièmes, ce qui abaisse la teneur en phosphore de l'eau et diminue les problèmes liés au rejet ou à l'élimination.

5 Des phosphonates autres que ceux répondant à la formule (I), ne donnent en général pas de résultats avantageux et ne doivent donc généralement pas être utilisés dans le système.

10 Il a été trouvé en outre que la présence d'un polymère organique hydrosoluble dans le système peut encore inhiber la corrosion et, en fait, on constate dans certains cas un effet synergique supplémentaire.

En général, les polymères qui conviennent pour servir dans la présente invention sont des produits vinyliques d'addition possédant des motifs récurrents de formule générale :

15



20 dans laquelle R_1 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone; X représente COOH et Z représente un atome d'hydrogène ou un groupe COOH ou bien X et Z pris ensemble représentent $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$. Les polymères préférés sont ceux de l'acide méthacrylique, c'est-à-dire ceux dans la formule desquels R_1 est un groupe méthyle et Z est un atome d'hydrogène, et ceux de l'acide acrylique, c'est-à-dire ceux dans la formule desquels R_1 et Z sont
25 chacun un atome d'hydrogène. En général, le poids moléculaire des polymères se situe entre 500 et 100 000, et l'acide polyméthacrylique préféré possède un poids moléculaire d'environ 5000 et l'acide polyacrylique préféré un poids moléculaire d'environ 1000. On comprendra, bien entendu, que les polymères utilisés peuvent être des copolymères
30 contenant des motifs récurrents provenant d'autres monomères vinyliques.

Non seulement la présence du polymère diminue encore la corrosion mais puisque les polymères sont, en général, moins onéreux que les phosphonates utilisés, en incorporant du polymère

et, notamment, en remplaçant une partie du phosphonate par du polymère, il est possible de diminuer encore le prix de revient des additifs. Bien entendu, le polymère peut être ajouté séparément au système, mais il sera en général incorporé à une composition
5 comportant le nitrite et le phosphonate.

Bien que les formules du phosphonate et du polymère aient été données sous forme de l'acide libre, on comprendra que ces matières peuvent être utilisées sous la forme d'un sel minéral ou organique, notamment un sel de métal alcalin comme le sodium
10 ou le potassium, l'ammonium ou un sel d'amine inférieure aussi bien que des sels de zinc ou d'autres éléments. En général, cependant, on préfère utiliser les sels de métaux alcalins.

Typiquement, on utilise le polymère en une quantité de 0,5 à 50 millionsièmes, la quantité préférée étant de 2 à 10 mil-
15 lionsièmes.

Il va de soi que l'on peut ajouter au système et/ou à la composition d'autres matières peu toxiques, que l'on utilise de façon classique pour le traitement de l'eau, notamment des silicates, des phosphates et polyphosphates minéraux, des dérivés de
20 la lignine et des matières analogues.

Les compositions de la présente invention seront normalement sous forme d'une solution aqueuse, mais d'autres formes possibles comprennent des poudres et des briquettes.

Les exemples suivants illustrent encore la présente
25 invention. Dans ces exemples, on a utilisé deux types différents d'essai, à savoir un essai de circulation et un essai destiné à simuler des périodes de fonctionnement avec écoulement intermittent.

Dans l'essai de circulation, on utilise un appareil d'essai de laboratoire dans lequel on fait circuler de l'eau à
30 l'aide d'une pompe en provenance d'un réservoir maintenu à la température de 40°C à l'aide d'un dispositif de chauffage et d'un thermostat. L'eau passe dans un ensemble de tubes de verre contenant les éprouvettes métalliques d'essai puis elle retourne vers le réservoir en entraînant de l'air pour maintenir l'eau saturée en
35 oxygène, comme ce serait le cas dans un circuit ouvert typique de refroidissement avec recyclage.

Pour maintenir un volume constant dans le circuit, une commande avec flotteur remplace, par de l'eau provenant d'une cuve élevée, l'eau perdue par évaporation.

Dans chaque essai, le traitement est appliqué à trois
5 fois la dose normale durant 24 heures pour passiver les métaux; puis l'eau est diluée jusqu'à la dose normale pour le reste de l'essai. Chaque essai est réalisé pendant trois jours au minimum, les éprouvettes étant nettoyées avant et après chaque essai pour trouver la perte de poids qui est alors calculée pour montrer la
10 vitesse moyenne de corrosion (en millimètres par année).

L'eau utilisée dans les essais est de l'eau du réseau de distribution de Widnes (Grande Bretagne), dont la dureté totale est de 140 mg/l. Alcalinité 100 mg/l; Indice Langelier moins 0,5, ce qui augmente de deux fois au cours de l'essai par suite de
15 l'évaporation.

Le tableau I ci-après montre les résultats obtenus en utilisant AHEDP comme phosphonate et de l'acide polyméthacrylique d'un poids moléculaire de 5000 comme polymère ainsi que du nitrite de sodium.

20 Les exemples 1 à 7 montrent que du nitrite seul, à la dose de 20 et 15 mg/l, produit une légère inhibition de la corrosion de l'acier, alors qu'à 10 mg/l il se produit une corrosion accrue. Le phosphonate et du polymère à raison de 20 mg/l produisent également une légère inhibition lorsqu'on les utilise isolément mais
25 presque pas d'inhibition lorsqu'on les utilise ensemble à 10 mg/l. Les exemples 8 à 10 montrent qu'en combinant 15 mg de nitrite par litre avec 5 mg de phosphonate par litre, on obtient une amélioration marquée alors qu'avec 5 mg de polymère par litre, on obtient également une certaine amélioration. Cependant, il y a une plus
30 grande amélioration lorsque l'on utilise 15 mg de nitrite par litre avec 2,5 mg de polymère et 2,5 mg de phosphonate par litre.

Le tableau II ci-après montre d'autres résultats obtenus pour la corrosion de l'acier doux, pour lequel on observe normalement le plus grand effet.

Dans l'essai effectué dans des conditions d'écoulement intermittent, le mode opératoire est le même que celui de l'essai de circulation, sauf que l'appareil est relié au réseau d'alimentation en électricité par l'intermédiaire d'une minuterie. Celle-ci est réglée de façon à permettre le fonctionnement du dispositif pendant 12 heures au cours de la journée puis son arrêt durant 12 heures chaque nuit. La seule autre différence est que l'on utilise une température d'eau de 50°C lorsque le dispositif fonctionne. Cette température diminue jusqu'à la température ambiante après l'arrêt.

On utilise les symboles suivants dans le tableau III ci-après donnant les résultats obtenus :

AHEDP : acide hydroxy éthylidène diphosphonique
AMP : polyméthacrylate de sodium
APA : polyacrylate de sodium
APBT : acide 2-phosphono-butane-tricarboxylique
ADTPP : acide diéthylène triamine pentaméthylène-phosphonique

Ces résultats montrent qu'un mélange de nitrite et de AHEDP (comparer les essais 2, 3 et 5) donne une meilleure inhibition que l'un ou l'autre des constituants à la même dose. Du polyméthacrylate plus du nitrite ont peu d'effet (essai 6), mais le mélange triple de nitrite, AHEDP et APM (essai 7) donne des résultats bien meilleurs. A nouveau, l'utilisation du polyméthacrylate donne un résultat comparable à celui du polyacrylate en cas d'utilisation avec du nitrite et AHEDP (comparer les essais 8 à 10). A titre comparatif, les essais 11 à 16 montrent que d'autres types de phosphonate donnent peu d'amélioration par rapport à l'utilisation du nitrite seul.

TABLEAU I

Exemple n°	Additifs (mg/litre)			Vitesse de corrosion (mm/an)		
	Nitrite	Phosphonate	Polymère	Acier	Cuivre	Aluminium
1	-	-	-	0,676	0,005	0,074
2	20	-	-	0,322	0,0025	0,0356
3	15	-	-	0,495	0,0025	0,0356
4	10	-	-	0,810	0,005	0,0660
5	-	20	-	0,340	0,0025	0,0432
6	-	-	20	0,465	0,0025	0,0229
7	-	10	10	0,592	0,0025	0,0254
8	15	5	-	0,117	0,010	0,0660
9	15	-	5	0,246	0,0025	0,0686
10	15	2,5	2,5	0,099	0,0025	0,0203

TABLEAU II

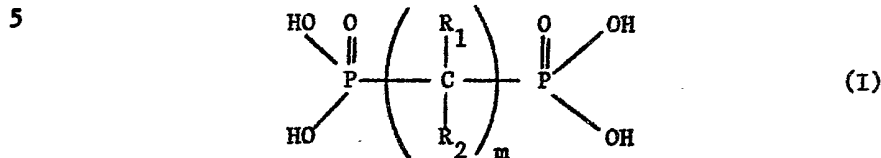
Additifs (mg/litre)			Vitesse de corrosion de l'acier doux (mm/an)
Nitrite	AHEDP	Polymère	
-	-	-	0,676
20	-	-	0,326
-	20	-	0,340
-	-	20	0,465
15	-	-	0,495
15	5	-	0,117
15	-	5	0,246
15	2,5	2,5	0,099
-	5	-	0,127
-	-	5	0,711
	2,5	2,5	0,696

TABLEAU III

Essai n°	Additifs (mg/litre)			Vitesse de cor- rosion sur acier doux (mm/an)
	Nitrite	Phosphonate	Polymère	
1	-	-	-	0,813
2	30	-	-	1,067
3	-	30 AHEDP	-	0,432
4	-	-	30 APM	0,648
5	25	5 AHEDP	-	0,152
6	25	-	5 APM	0,965
7	25	2,5 AHEDP	2,5 APM	0,394
8	-	-	30 APA	0,470
9	25	-	5 APA	0,495
10	25	2,5 AHEDP	2,5 APA	0,394
11	-	30 APBT	-	0,178
12	25	5 APBT	-	0,533
13	25	2,5 APBT	2,5 APA	0,572
14	-	30 ADTPP	-	0,241
15	25	5 ADTPP	-	0,775
16	25	2,5 ADTPP	2,5 APA	0,368

REVENDICATIONS

1. Procédé pour inhiber la corrosion dans un système aqueux ou dans un circuit d'eau, caractérisé en ce qu'on ajoute dans le circuit ou système aqueux au moins un nitrite minéral hydrosoluble et au moins un phosphonate de formule :



dans laquelle m est un nombre entier valant 1 à 10; R₁ est un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone et
 10 R² est un groupe hydroxyle, un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle ayant 1 à 4 atomes de carbone) ou un sel minéral organique de ce phosphonate.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le phosphonate est l'acide hydroxyéthylène diphosphonique.
- 15 3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le nitrite est du nitrite de sodium.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la concentration du nitrite dans le système est de 10 à 35 millionièmes.
- 20 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la concentration du nitrite dans le système est de 10 à 20 millionièmes.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la concentration du phosphonate dans le système est de 0,1 à 20 millionièmes.
- 25 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la concentration du phosphonate dans le système est de 0,5 à 5 millionièmes.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on ajoute également au système un
- 30 polymère organique hydrosoluble.
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le polymère est un polymère acrylique ou méthacrylique.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que le polymère est un acide polyméthacrylique dont le poids moléculaire est d'environ 5000 ou est un acide polyacrylique dont le poids moléculaire est d'environ 1000.
- 5 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisé en ce que la concentration du polymère dans le système est de 2 à 10 millionièmes.
12. Composition convenant pour être ajoutée à un système aqueux ou dans un circuit d'eau, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un nitrite minéral hydrosoluble et au moins un phosphonate selon la revendication 1 ou un sel minéral organique de ce phosphonate.
- 10 13. Composition selon la revendication 12, caractérisée en ce que le phosphonate est de l'acide hydroxyéthylidène-diphosphonique.
- 15 14. Composition selon l'une des revendications 12 ou 13, caractérisée en ce que le nitrite est du nitrite de sodium.
- 15 15. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisée en ce que le rapport pondéral du nitrite au phosphonate est de 10 à 35 parties de nitrite pour 0,1 à 20 parties de phosphonate.
16. Composition selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, caractérisée en ce qu'elle contient également un polymère organique hydrosoluble.
17. Composition selon la revendication 16, caractérisée en ce que le polymère est un polymère acrylique ou méthacrylique.
- 20 18. Composition selon la revendication 17, caractérisée en ce que le polymère est un acide polyméthacrylique dont le poids moléculaire est d'environ 5000 ou est un acide polyacrylique dont le poids moléculaire est d'environ 1000.