



(12) FASCICULE DE BREVET

- (11) N° de publication : **MA 32676 B1**
- (51) Cl. internationale : **C23F 11/00; C23F 11/18;
D21C 9/00; D21C 9/10;
D21C 9/16; D06L 3/00**
- (43) Date de publication : **02.10.2011**
-
- (21) N° Dépôt : **32714**
- (22) Date de Dépôt : **22.03.2010**
- (71) Demandeur(s) : **UNIVERSITE HASSAN II AIN CHOCK CASABLANCA, 19 rue tarik ibnou ziad B.P 9167
mers sultan casablanca (MA)**
- (72) Inventeur(s) : **TANANE OMAR ; IRHZO ABDELLATIF**
- (74) Mandataire : **OMAR TANANE**
-
- (54) Titre : **PROCEDE D'INHIBITION PAR LES SILICATES DE LA CORROSION DE L'ACIER INOXYDABLE 316L DANS LE BAIN DE BLANCHIMENT AU PEROXYDE D'HYDROGENE.**
- (57) Abrégé : **CETTE INVENTION CONCERNE L'UTILISATION DES SILICATES COMME INHIBITEUR DE LA CORROSION DE L'ACIER INOXYDABLE 316L DANS LES BAINS DE BLANCHIMENT PAR LE PEROXYDE D'HYDROGENE (INDUSTRIE TEXTILE ET PAPIER) LES SILICATES ONT UN EFFET INHIBITEUR DE LA CORROSION DE LOCALISÉE DE L'ACIER 316L DANS CES BAINS DE BLANCHIMENT. ILS FORMENT UN FILM QUI RESTE STABLE MÊME À DES POTENTIELS ÉLEVÉS EN DÉPLAÇANT AINSI LE POTENTIEL DE PIQÛRATION VERS DES VALEURS PLUS NOBLES. LE NIVEAU DE PROTECTION PAR LES SILICATES DÉPEND DE LEURS CONCENTRATIONS, DU TEMPS D'IMMERSION, DES CONDITIONS HYDRODYNAMIQUES ET DE L'ÉTAT DE SURFACE.**

ABREGE

Cette invention concerne l'utilisation des silicates comme inhibiteur de la corrosion de l'acier inoxydable 316L dans les bains de blanchiment par le peroxyde d'hydrogène (Industrie textile et papier)

Les silicates ont un effet inhibiteur de la corrosion localisée de l'acier 316L dans ces bains de blanchiment. Ils forment un film qui reste stable même à des potentiels élevés en déplaçant ainsi le potentiel de piqûration vers des valeurs plus nobles

Le niveau de protection par les silicates dépend de leurs concentrations, du temps d'immersion, des conditions hydrodynamiques et de l'état de surface.

32676

03 OCT 2011

**PROCEDE D'INHIBITION PAR LES SILICATES DE LA CORROSION DE
L'ACIER INOXYDABLE 316L DANS LE BAIN DE BLANCHIMENT AU
PEROXYDE D'HYDROGENE.**

5

10

DESCRIPTION

La présente invention se rapporte à l'utilisation des silicates comme inhibiteur de la corrosion de l'acier inoxydable 316L dans les Procédés de blanchiment par :

- 15
- Le peroxyde d'hydrogène.

Les traitements industriels de blanchiment concernent deux secteurs d'activité, l'industrie du papier et l'industrie du coton (textile).

La plus grande partie du papier est fabriquée par la transformation du bois en pâte. Le bois, constitué pour la moitié environ de fibres de cellulose, est transformé en pâte via des
20 méthodes chimiques ou mécaniques.

La pâte traitée est mise en suspension dans l'eau et les fibres sont déposées sur un grand tapis roulant sans fin, qui sert de tamis et aspire l'eau en ne laissant que les fibres ; il existe plusieurs types de papier et chacun possède ses propres particularités.

Les différents types de papiers doivent répondre aux caractéristiques requises en matière de
25 brillance, de résistance, de qualité et de netteté. Le blanchiment est une phase cruciale dans la transformation de la pâte de bois, de couleur brun foncé, en papier de haute qualité.

Le blanchiment libère la pâte de la lignine, ce qui la fait s'éclaircir. La lignine est un polymère organique complexe qui confère sa rigidité au bois. Mais d'autre part, elle affaiblit le papier en empêchant les fibres d'adhérer les unes aux autres. Il n'est possible de produire un papier résistant, blanc et durable que lorsque toute la lignine est éliminée de la pâte.

- 5 • Blanchiment par le chlore et ses dérivés : procédé très efficace mais qui est à l'origine de nombreux composés organochlorés toxiques et non biodégradables. 50 à 80 kg de chlore gazeux sont nécessaires pour blanchir 1 tonne de papier : 10 % sont rejetés dans la nature (eau de lavage, boues d'épuration, air). Le bioxyde de chlore engendre le même type de pollution mais en quantité deux à trois fois moindre.
- 10 • Blanchiment par le peroxyde d'hydrogène: procédé moins efficace car il dépigmente la lignine mais il ne l'élimine pas ; le papier n'est pas d'un blanc éclatant et jaunit légèrement à la lumière et avec le temps.

15 Certaines études ont montré que la corrosion, toutes industries confondues, nous coûte 3 à 5 % de notre PNB produit national brut.

Les problèmes techniques et économiques dus à la corrosion dans l'industrie de blanchiment sont plus ou moins généraux à toutes les industries alors que d'autres sont spécifiques et plus particuliers à l'industrie de blanchiment. Dans le premier groupe on retrouve la corrosion des chaudières, la corrosion des tubes d'évaporation, la corrosion en phase vapeur et en phase
20 liquide. La corrosion localisée par piqûration ou par crevasses est la plus fréquente dans les installations de blanchiment.

Les milieux de blanchiment, caractérisés par un pouvoir oxydant élevé, des pH variant du domaine acide au domaine basique et des concentrations plus ou moins importantes en ion agressifs, influent notablement la corrosion des aciers inoxydables.

25 Les aciers inoxydables les plus utilisés dans les installations de blanchiment sont les aciers de type 316L et 317L contenant entre 2 et 3.5% de Mo.

Les méthodes de protection contre la corrosion peuvent être classées en se basant sur les possibilités qu'elles offrent pour contrôler les caractéristiques physico-chimiques du métal ou

de l'agent corrosif. Dans de nombreux cas (circuits fermés...) les inhibiteurs de corrosion constituent une solution efficace.

On appelle inhibiteur, toute substance qui, ajoutée en petite quantité au milieu corrosif, retarde efficacement le phénomène de corrosion. Il est toutefois possible de distinguer les agents chimiquement actifs (chromates, nitrites, molybdates, tungstates, etc.) de ceux qui facilitent la production d'un film (agents filmogènes exemple les silicates).

Dans les procédés de blanchiment, les fortes concentrations en ions chlorures et en agents oxydants, les bas pH et les températures élevées augmentent considérablement les risques d'une attaque localisée.

Les aciers inoxydables les plus utilisés dans les installations de blanchiment sont les aciers de type 316L et 317L contenant entre 2 et 3.5% de Mo. L'addition de ce dernier à un effet très bénéfique sur la résistance à la corrosion.

La complexité des milieux de blanchiment, fort pouvoir oxydant, a fortement limité l'éventail du choix de l'inhibiteur, car celui-ci ne doit pas réagir avec le milieu de blanchiment, or bon nombre d'inhibiteurs testés, ont une réactivité plus ou moins importante voir violente avec les solutions de blanchiment.

Plusieurs méthodes ont été développées pour minimiser la corrosion : le contrôle de l'agressivité du milieu est une méthode générale pour arriver à cette fin. On peut par exemple, diminuer le résidu de la chloration, d'hypochlorite et du dioxyde de chlore, s'il n'est pas possible de le faire à cause des processus de limitation, les résidus peuvent être éliminés par réaction avec le dioxyde de soufre.

Pour une plus grande efficacité de ces méthodes, une connaissance préalable, des mécanismes et des facteurs influençant la corrosion est nécessaire. Peu de méthodes ont été développées pour lutter contre les problèmes de corrosion dans les bains de peroxyde d'hydrogène.

Dans l'industrie de blanchiment, la corrosion crée une double nuisance : l'une empêchant l'obtention d'un produit fini de qualité requise (fixation des produits de corrosion sur le tissu traité), l'autre réduisant la durée de vie d'une installation de blanchiment.

La plus part des solutions établies, pour lutter contre ces problèmes de corrosion, comporte trois sortes d'approches : une première approche consistant en l'utilisation d'inhibiteurs, il

s'agit essentiellement d'inhibiteurs minéraux : des chromates- phosphates ou nitrites phosphates, etc....

Quand aux inhibiteurs organiques, leur développement dans les milieux neutres ou proches de la neutralité et plus particulièrement dans les solutions de blanchiment est encore trop limité.

- 5 Les inhibiteurs organiques seraient généralement inefficaces vis-à-vis de la corrosion causée par l'oxygène dissout à moins qu'ils ne contiennent des groupements passivants tels que les benzoates ou les sulfonates.

10 Une deuxième alternative plus onéreuse mais efficace pour minimiser la corrosion, est la protection par le contrôle du potentiel électrochimique, sa mise en place consiste à mettre par exemple dans le bain une anode inerte et une électrode de référence et en appliquant une tension continue entre la machine et l'anode, de cette façon la machine sera contrôlée à une tension bien définie. Le potentiel électrique optimum de protection est déterminé par l'utilisation d'un moniteur.

15 Une troisième procédure consiste à faire un revêtement par des fibres de verre, mais d'usage beaucoup moins fréquent à cause de son coût élevé et des contraintes technique d'utilisation.

Les silicates sont classés comme inhibiteurs de corrosion parce qu'elles sont capables de former une couche protectrice sur plusieurs types de métaux. Ils assurent ainsi une protection aussi bien en milieu acide qu'en milieu basique

20 Dans les solutions aqueuses les silicates s'hydrolysent pour former des particules colloïdales chargées négativement, ces particules migrent aux sites anodiques et forment, à partir des produits de corrosion, un film mince mono moléculaire, de consistance gel. Ce processus s'auto arrête par l'épuisement des produits de corrosion.

Pour résoudre les problèmes de corrosion dans l'industrie de blanchiment nous préconisons l'utilisation des silicates à différentes concentrations.

- 25 Les silicates ne réagissent ni avec le milieu de blanchiment, ni avec la matière traitée ce qui est un grand avantage, par rapport aux autres inhibiteurs utilisés dans la lutte contre la corrosion dans l'industrie de blanchiment.

Suivant la nature et le pH du milieu corrosif, différentes formules de silicates sont utilisées avec différentes concentrations.

Dans les milieux de blanchiment, les silicates jouent aussi le rôle de stabilisateur du peroxyde d'hydrogène (Les silicates de sodium désactivent les métaux comme le fer, le cuivre et le manganèse, qui catalysent la décomposition de peroxyde hydrogène), tamponnent le pH de la solution vers des valeurs où l'action du peroxyde est plus efficace, et donne plus de brillance
5 à la matière traitée.

Même si la silice fait augmenter le pH, celui-ci reste en deçà du pH de la solution la plus agressive du peroxyde d'hydrogène (13.00) et reste dans le domaine de stabilité du peroxyde d'hydrogène. Ce constat reste aussi valable pour le bain d'hypochlorite de sodium pour lequel on utilisera aussi le silicate comme inhibiteur.

10 Notre invention est susceptible d'application industrielle selon la méthode suivante :

il faut d'abord déterminer la teneur naturelle de silice qui existe dans l'eau, puis il s'agit d'introduire un incrément de quantité suffisante mais connue de SiO_2 , et faire un suivi de la variation de la teneur en SiO_2 dans des endroits sensibles à l'épuisement. Quand la silice n'est plus consommée cela veut dire qu'une première couche protectrice est formée, cela veut dire
15 aussi qu'on peut réduire graduellement l'alimentation, tout en gardant un seuil nécessaire au maintien du film formé car si le traitement est totalement stoppé le film se dissoudra graduellement.

Le film couvre toute la surface métallique qu'elle soit propre ou rouillée, mais sa porosité n'arrête pas complètement la diffusion de l'oxygène.

20 Quand la surface métallique est entièrement recouverte d'une couche de silice, le dépôt de celle-ci s'arrête et il n'y a plus d'autres films qui se forment sur le métal, ce phénomène évite donc, le dépôt de plusieurs couches successives, et élimine aussi, au passage la formation de la tartre fort nuisible. Cette caractéristique (formation d'une couche unique) est d'autant plus intéressante au niveau des canalisations car elle évite l'obstruction de celles-ci par les dépôts
25 sur la paroi interne de calcaire.

Nous avons testé l'efficacité des silicates dans la solution la plus agressive des solutions alcalines du peroxyde d'hydrogène c'est-à-dire celle de pH 13.00 pour différentes concentrations en inhibiteur de 10^{-4} , 10^{-3} et 10^{-2} mol/litre.

L'efficacité inhibitrice est définie par l'expression suivante :

$$E(\%) = \frac{i_{\text{ocorr}} - i_{\text{corr}}}{i_{\text{ocorr}}} \times 100 \quad (1)$$

Où i_{corr} et i_{ocorr} représentent respectivement les densités de courants de corrosion avec et sans inhibiteur, i_{corr} et i_{ocorr} sont déterminés par deux types de méthodes se différenciant par leurs principe, il s'agit :

5 -d'une part d'une méthode de mesure directe à savoir le dosage du fer passé en solution

-d'autre part, des méthodes de mesure indirecte de type électrochimique stationnaire.

Par application de la loi de faraday l'équation 1 devient :

$$E(\%) = \frac{[\text{Fe}]_0 - [\text{Fe}]}{[\text{Fe}]_0} \times 100 \quad (2)$$

10

$[\text{Fe}]$ et $[\text{Fe}]_0$ représentent respectivement les concentrations du fer passé en solution, le dosage se fait par absorption atomique.

Les quantités du fer passées en solution obtenues en fonction des concentrations de l'inhibiteur avec une précision de l'ordre de 10% sont données pour la solution du peroxyde d'hydrogène pH 13.00 dans le tableau VI-1

15

E_1 : Efficacité inhibitrice par absorption atomique

E_2 : Efficacité inhibitrice à partir des courbes E-I

20

Concentrations en silicate [mol/litre]	E ₁	E ₂
0	-	-
10 ⁻⁴	65	69
10 ⁻³	79	82
10 ⁻²	92	88

Tableau -1 Evolution des efficacités inhibitrices en fonction de la concentration de l'inhibiteur solution du peroxyde d'hydrogène pH 13.00

Pour une concentration de 10⁻²M en silicates nous avons un taux d'inhibition assez satisfaisant pour le peroxyde d'hydrogène pH 13.00. IL y a concordance entre les efficacités
5 obtenues a partir des courbes E-I et par absorption atomique.

La figure 3 illustre les courbes cathodiques obtenues avec l'acier 316L dans la solution alcaline du peroxyde d'hydrogène de pH 13.00 à différentes concentrations de 0,10⁻⁴, 10⁻³ et 10⁻² mol/l. Le tracé de ces courbes est effectué en mode potentiocinétique après un maintien
10 préalable pendant 30 minutes au potentiel de corrosion.

L'étude comparée de ces courbes nous permet de noter que :

-l'addition des silicates au milieu s'accompagne d'une diminution des courants cathodiques. -l'augmentation de la concentration élargie le domaine du comportement tafélien au détriment du comportement diffusionnel.

15 Les silicates sont normalement des inhibiteurs anodiques mais ils peuvent, sous certaines conditions et en présence de quelques ions métalliques, agir comme inhibiteurs cathodiques par précipitation d'un film à base de silice à la surface du métal.

La figure 4 représentent les courbes polarisation anodique obtenues avec l'acier 316L dans la solution alcaline du peroxyde d'hydrogène de pH 13.00 à différentes concentrations de
20 l'inhibiteur 0, 10⁻⁴, 10⁻³ et 10⁻² mol/l Les résultats obtenus par le tracé des courbes de polarisation montrent que les silicates agissent sur le processus de corrosion de l'acier 316L en modifiant les mécanismes des réactions anodiques et cathodiques. En effet, dans le domaine anodique l'addition des silicates se traduit par une diminution des courants

anodiques et un élargissement du domaine de passivité Cet effet est de plus en plus marqué quand la concentration des silicates augmente.

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique très efficace pour évaluer le comportement électrochimique d'un inhibiteur. Ce comportement, est en générale, caractérisé par deux boucles capacitives. Le système électrochimique peut être alors assimilé à un circuit électrique équivalent représenté sur la figure 5

Les propriétés de la couche protectrice sont représentées par la boucle haute fréquence, composée d'une résistance R_p en parallèle à une capacité C_f , cette capacité dépend de l'épaisseur du film et de ses propriétés diélectrique :

$$C_f = \frac{\epsilon \epsilon_0 S}{h}$$

Avec C_f : la capacité du film (F)

ϵ : la permittivité relative du film ($C \cdot V^{-1} \cdot m^{-1}$)

ϵ_0 : la permittivité relative du vide ($8.95 \cdot 10^{-2} C \cdot V^{-1} \cdot m^{-1}$)

h : l'épaisseur du film (cm)

S : surface totale de l'électrode (cm^2).

La résistance R_p est due à la porosité du film. Plus sa valeur est grande, plus la quantité de défauts dans le film diminue. Cette résistance R_p dépend aussi de l'épaisseur du film.

$$R_p = \frac{\rho d}{S_c}$$

R_p : La résistance de l'électrolyte dans les pores [Ω]

ρ : La résistivité de l'électrolyte [$\Omega \cdot cm$]

d : L'épaisseur du film

S_c : La surface non couverte de l'électrode [cm^2]

La boucle basse fréquence, constituée d'une résistance R_t en parallèle à une capacité C_{dc} , définit la double couche électrochimique. La capacité de la double couche C_{dc} est proportionnelle à la surface des sites actifs, correspondants généralement aux pores du film. La résistance de transfert R_t caractérise les cinétiques des réactions électrochimiques. Certains inhibiteurs peuvent présenter des digrammes plus complexes. Le film peut être constitué de multicouches, chaque couche ayant une densité et une épaisseur différente est représentée par une boucle capacitive. La capacité de double couche et la résistance de transfert constituant alors la boucle basse fréquence.

Influence de la concentration des silicates

La figure 6 illustre les digrammes d'impédances obtenus sur l'acier 316L dans la solution du peroxyde d'hydrogène pH 13.00 pour différentes concentrations en inhibiteur et après 30 minutes de maintien préalable au potentiel de corrosion. Nous obtenons, pour les trois concentrations en inhibiteur deux boucles capacitatives.

Une boucle haute fréquence dont le diamètre augmente avec la concentration de l'inhibiteur la résistance de cette boucle est de l'ordre $7.9 \text{ K}\Omega.\text{cm}^2$ pour une concentration en inhibiteur de 10^{-2} mol/l , cette valeur supérieure à celle du milieu témoin, peut être expliquée par l'existence à la surface du matériau d'un film protecteur. Cette hypothèse trouve son appui dans la faible valeur de la capacité associée $2.6 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Cette valeur de la capacité est trop basse pour qu'elle soit attribuée à la double couche pour laquelle l'ordre de grandeur est généralement de quelque dizaines de microfarads. Cette faible capacité traduit un caractère diélectrique très important

Une deuxième boucle basses fréquences possédant une capacité de $590 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ suggère que celle-ci ne peut être uniquement liée à un phénomène de double couche mais tient également compte d'un processus de transport de matière. Le demi cercle basses fréquences est attribué aux phénomènes de transport par diffusion de l'espèce réagissant à l'électrode.

Les silicates réagissent avec les cations métalliques et la surface du métal, ce phénomène est à la base du mécanisme par lequel les silicates inhibent la corrosion figure 7. En solution la majorité de la silice se dépolymérise. La forme monomérique $(\text{SiO}_3)^{2-}$, s'adsorbe sur les sites anodiques du métal en formant un film mince mono moléculaire qui protège la surface.

Le niveau de protection par les silicates dépend de leurs concentrations du temps d'immersion, des conditions hydrodynamiques et de l'état de surface.

10

15

20

Description des figures

Figure : 1 Les deux structures de la silice dans les solutions de silicates de sodium.

Figure : 2 Variation du pH en fonction de l'addition de la silice.

Figure : 3 Effet de la concentration en silicate sur les Courbes cathodiques potentiostatiques de l'acier 316L dans les bains de peroxyde d'hydrogène pH 13.00 a 0 M, b 10^{-4} M, c 10^{-3} M, d 10^{-2} M.

Figure : 4 Influence de la concentration en silicate sur les Courbes anodiques de l'acier 316L dans les bains de peroxyde d'hydrogène pH 13.00 a 0 M, b 10^{-4} M, c 10^{-3} M, d 10^{-2} M.

Figure : 5 Circuit électrique équivalent d'une électrode métallique recouverte d'un film : R_e résistance de l'électrolyte, C_f capacité due au film, R_p résistance due aux défauts présents dans le film, C_{cd} capacité de la double couche et R_t résistance de transfert.

Figure : 6 Influence de la concentration de l'inhibiteur sur les diagrammes d'impédance de l'acier 316L pH 13.00 peroxyde d'hydrogène 1: 0M, 2: 10^{-4} M, 3: 10^{-3} M, 4: 10^{-2} M.

Figure : 7 Mécanisme d'inhibition de la corrosion par les silicates.


15

20

25

REVENDICATIONS

- 5 1°) Procédé d'inhibition de la corrosion de l'acier inoxydable 316L dans le bain de blanchiment par le peroxyde d'hydrogène, caractérisé par l'utilisation des silicates comme inhibiteur.
- 2°) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les dites silicates sont utilisées simultanément en tant que stabilisateur du peroxyde d'hydrogène et inhibiteur de la corrosion.
- 10 3°) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les silicates sont utilisées pour lutter contre la corrosion aussi bien en industrie textile qu'en industrie du papier.
- 4°) Procédé de traitement de la corrosion caractérisé en ce qu'il comprend l'utilisation des silicates comme solution d'addition, et réactif de traitement de blanchiment de la cellulose.
- 15 5°) Procédé des opérations de traitement et de manutention de la cellulose en industrie textile et papier, caractérisée par l'utilisation des silicates comme support de lutte contre la corrosion des installations et des machines.



DESSINS & FIGURES

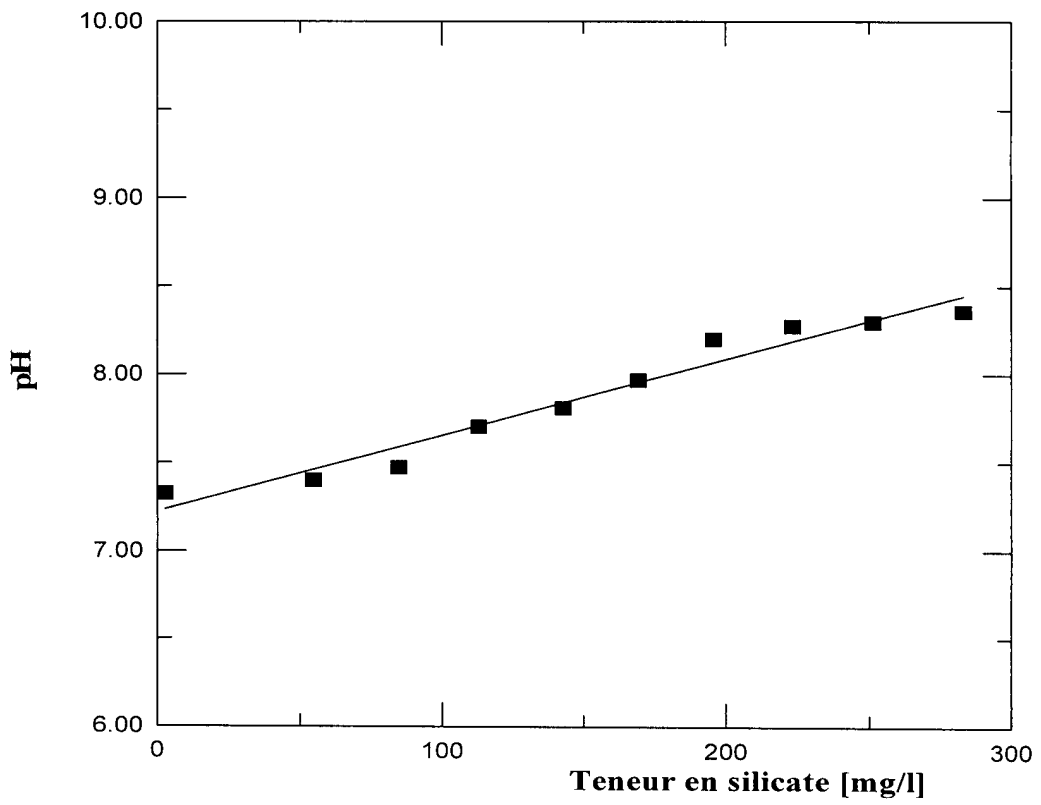
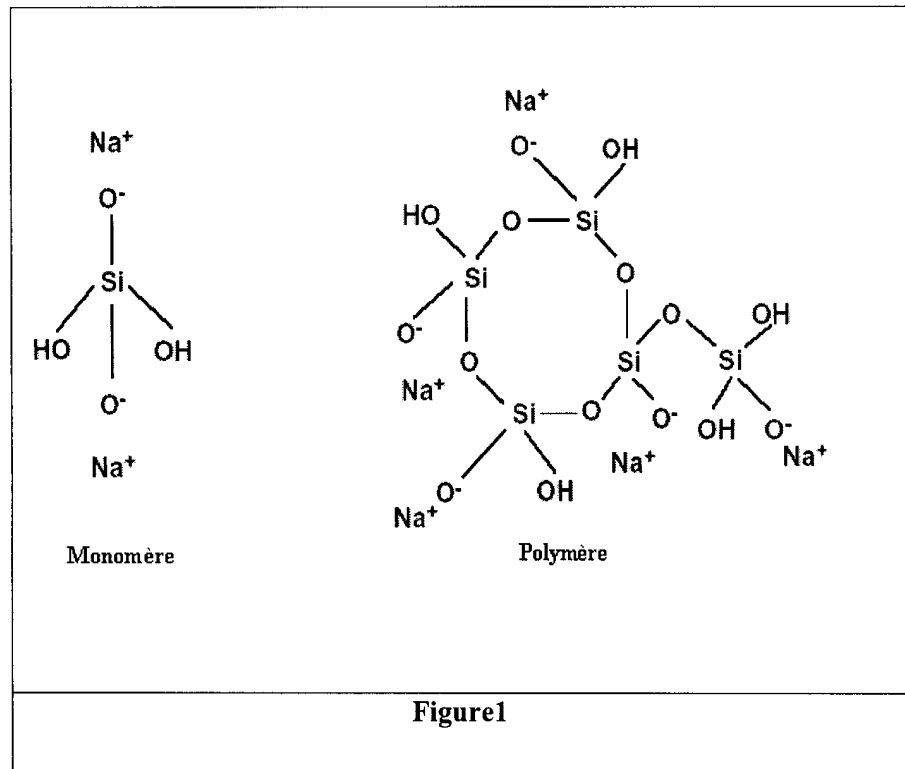


Figure 2

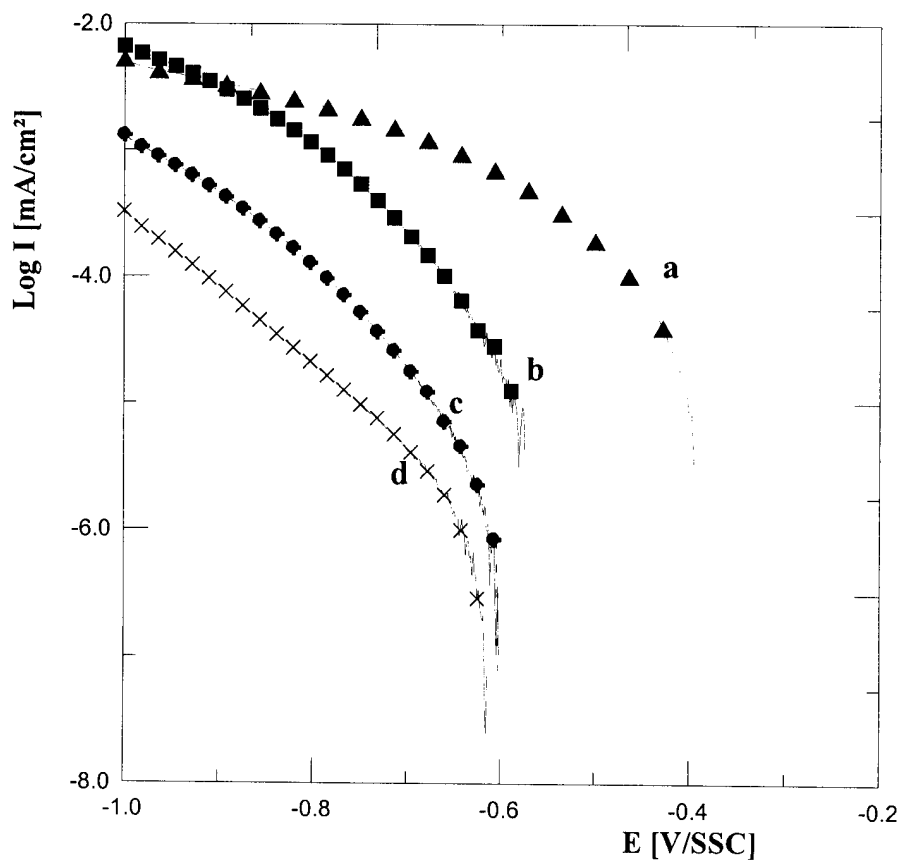


Figure 3

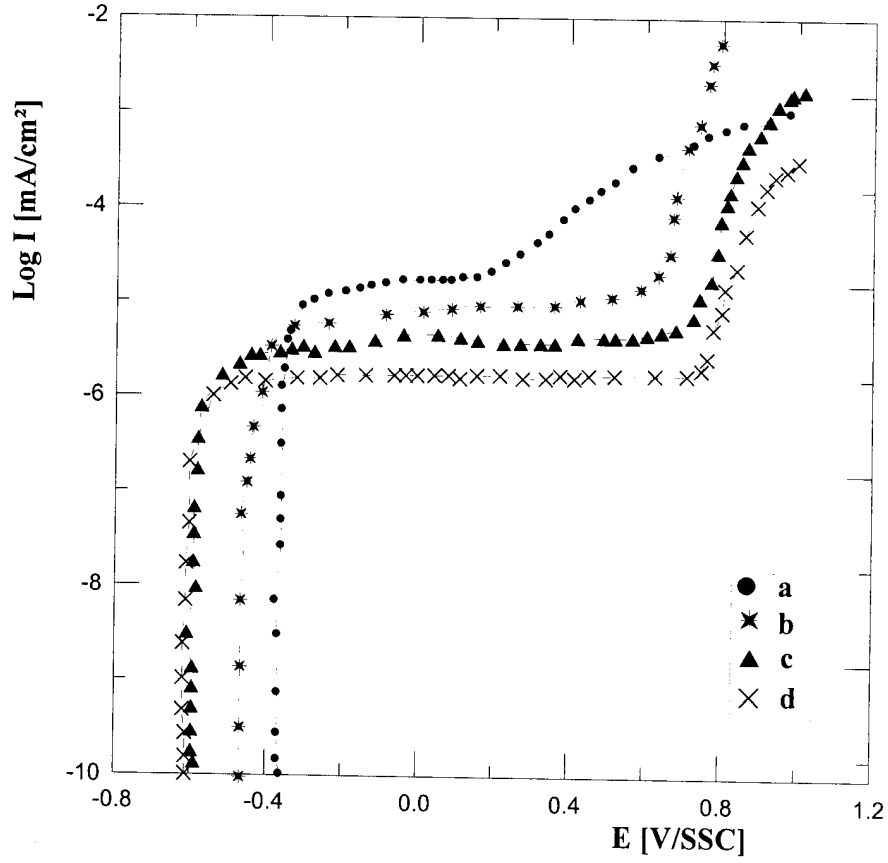


Figure 4

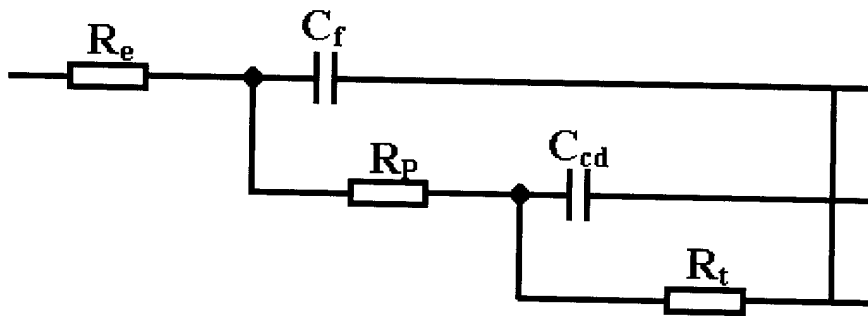


Figure 5

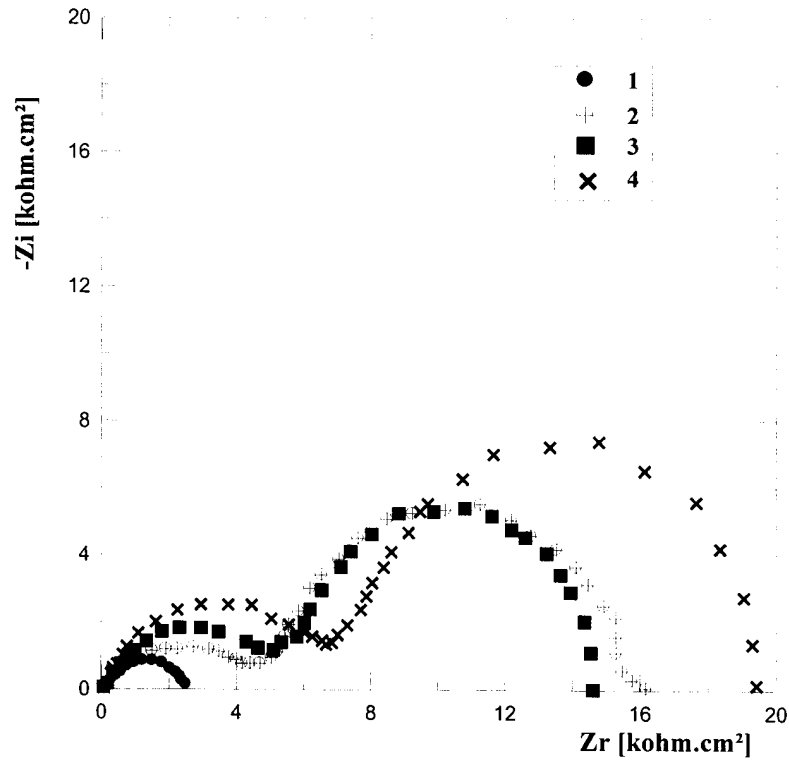


Figure 6

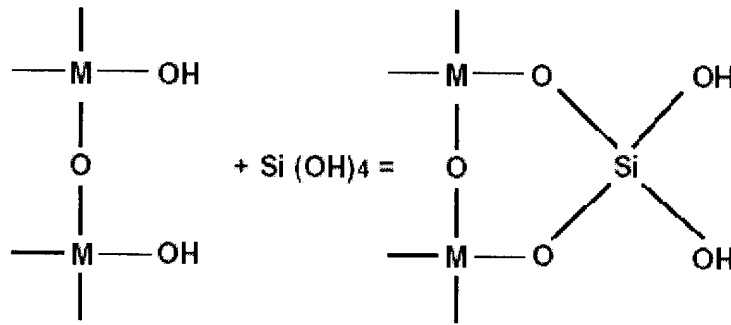


Figure 7