



## (12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication : **MA 32914 B1** (51) Cl. internationale : **C23C 22/83**

(43) Date de publication :  
**02.01.2012**

---

(21) N° Dépôt :  
**32713**

(22) Date de Dépôt :  
**22.03.2010**

(71) Demandeur(s) :  
**UNIVERSITE HASSAN II AIN CHOCK, 19 rue tarik ibnou ziad B.P 9167 mers sultan  
CASABLANCA (MA)**

(72) Inventeur(s) :  
**TANANE OMAR ; IRHZO ABDELLATIF ; NAIMI YOUSSEF**

(74) Mandataire :  
**OMAR TANANE**

---

(54) Titre : **inhibition de la corrosion dans l'hypochlorite de sodium.**

(57) Abrégé : LA PRÉSENTE INVENTION SE RAPPORTE À L'UTILISATION DES SILICATES COMME INHIBITEUR DE LA CORROSION DE L'ACIER INOXYDABLE 316L DANS LES BAINS DE BLANCHIMENT PAR L'HYPOCHLORITE DE SODIUM. L'AGRESSIVITÉ DES SOLUTIONS ALCALINES VIS-À-VIS DES MÉTAUX EST ESSENTIELLEMENT LIÉE À L'INSTABILITÉ, DANS CES MILIEUX, DES FILMS PASSIFS QUI BIEN SOUVENT PROTÈGENT LE MÉTAL DU MILIEU ENVIRONNANT. UNE DES DIFFICULTÉS MAJEURES DANS LA RECHERCHE D'UN INHIBITEUR TIENT AU FAIT, QU'EN MILIEUX BASIQUES, LES PROCESSUS DE CORROSION S'EFFECTUENT À BAS POTENTIELS, DOMAINE DANS LEQUEL LA PLUS PART DES COMPOSÉS ORGANIQUES SONT ÉLIMINÉS DE LA DOUBLE COUCHE. 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. LA NATURE BASIQUE DES SILICATES A ÉTÉ DÉTERMINANT DANS LEUR CHOIX EN TANT QU'INHIBITEUR, LEUR ADDITION AU BAIN DE BLANCHIMENT PAR L'HYPOCHLORITE DE SODIUM NE MODIFIE PAS LE PH. 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**

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

L'agressivité des solutions alcalines vis-à-vis des métaux est essentiellement liée à l'instabilité, dans ces milieux, des films passifs qui bien souvent protègent le métal du milieu environnant.

Une des difficultés majeures dans la recherche d'un inhibiteur tient au fait, qu'en milieux basiques, les processus de corrosion s'effectuent à bas potentiels, domaine dans lequel la plus part des composés organiques sont éliminés de la double couche

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.

La nature basique des silicates a été déterminant dans leur choix en tant qu'inhibiteur, leur addition au bain de blanchiment par l'hypochlorite de sodium ne modifie pas le pH.

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

**INHIBITION DE LA CORROSION DANS L'HYPOCHLORITE DE SODIUM.**

32914  
02 JAN 2012

5

**DESCRIPTION**

Cette invention concerne l'utilisation des silicates comme inhibiteur de la corrosion de l'acier 316L dans les Procédés de blanchiment par :

- 10      • L'hypochlorite de sodium.

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

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  
15 méthodes chimiques ou mécaniques.

20

La pâte terminée 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 beaucoup de types de papier et chacun possède ses propres particularités.

5 Les différents types de papiers doivent répondre aux caractéristiques requises en matière de 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.

10 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.

La corrosion localisée par piqûration ou par crevasses est la plus fréquente dans les installations de blanchiment.

15 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.

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.

20 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.

25 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 a un effet très bénéfique sur la résistance à la corrosion.

5 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.

10 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.

15 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 d'hypochlorite de sodium.

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.

20 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.

25 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.

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.

- 5 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

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  
10 produits de corrosion, un film mince mono moléculaire, de consistance gel. Ce processus s'auto arrête par l'épuisement des produits de corrosion.

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.

Des études par microscopie et par rayons X ont montrés que quand la surface métallique est  
15 entièrement recouverte d'une couche de silice, le dépôt de celle-ci s'arrête et il n'y a plus d'autres film 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 sur la paroi interne de  
20 calcaire.

A l'échelle industrielle on peut même déterminer le moment précis ou le film serait formé, en suivant périodiquement in situ la variation de la teneur en silice. Pour cela il faut d'abord déterminer la teneur naturelle de silice qui existe dans l'eau, puis il s'agit d'introduire un  
25 incrément de quantité suffisante mais connue de  $\text{SiO}_2$ , et faire un suivi de la variation de la teneur en  $\text{SiO}_2$  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 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.

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

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  $10^{-4}$  mol/l,  $10^{-3}$  mol/l et  $10^{-2}$  mol/l.

Le comportement cathodique de l'acier 316L en présence et en absence de différentes concentrations en silicates est représenté par la figure 2. Ces courbes de polarisation cathodique sont tracées après un maintien préalable au potentiel libre de corrosion de 30minute. Le temps de maintien de l'électrode est nécessaire pour obtenir une stabilisation du potentiel d'équilibre.

Une première analyse des courbes obtenues montre un léger déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs positives. Ce déplacement est plus marqué dans le cas des concentrations  $10^{-3}$ M et  $10^{-2}$ M. On note aussi que le courant cathodique diminue en présence des silicates avec une confirmation de la présence du palier de diffusion

L'efficacité inhibitrice croît avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur. Ce comportement peut être attribué à l'augmentation de la surface couverte par les molécules de silices adsorbées avec la concentration.

En présence de certains anions agressifs, les métaux perdent leur passivité au dessus d'un certain potentiel, appelé potentiel de piqûration. La dépassivation locale provoquant la piqûration n'est pas liée à une oxydation du film, mais implique les interactions spécifiques entre les anions agressifs et le film passif. Généralement, les films passifs sont d'autant moins stables que la concentration en anions agressifs est élevée. La corrosion par piqûre se produit lorsque le potentiel dépasse le potentiel de rupture  $E_{pit}$ , qui limite le domaine de passivité stable du côté anodique.

Pour étudier l'effet inhibiteur des silicates vis-à-vis la corrosion par piqûre de l'acier 316L dans l'hypochlorite de sodium pH : 10.80, siège d'une corrosion par piqûration, nous avons tracé les courbes de polarisation du métal dans une solution d'hypochlorite de sodium pH :

10.80 avec des concentrations en silicates de  $10^{-4}$ ,  $10^{-3}$ , et  $10^{-2}$  mol/litre. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 3.

Nous avons également représenté l'évolution des potentiels de piqûration en fonction du logarithme de la concentration des silicates figure 4

- 5 Les figures 3 et 4 montrent un déplacement du potentiel de piqûration vers des potentiels anodiques quand la concentration des silicates augmente. On peut expliquer ce phénomène par la compétitivité d'adsorption entre l'anion corrosif  $\text{Cl}^-$  et La forme monomérique  $(\text{SiO}_3)^{2-}$ , sur la surface d'électrode pour retarder l'action destructive des ions  $\text{Cl}^-$ .

10 Pour la concentration  $10^{-4}$  mol/l en silicates, l'efficacité reste faible, cela veut dire que le film protecteur n'est pas entièrement formé. À  $10^{-3}$  mol/l on constate une augmentation importante de l'efficacité, on peut dire qu'à partir de cette concentration une bonne partie de la surface active est recouverte mais l'efficacité n'est pas encore à son maximum et la surface n'est pas couverte à 100%.

15 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. 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 figure 5.

20

25



**Description des figures**

Figure 1 : Efficacité Inhibitrice des silicates dans l'hypochlorite de sodium à différentes concentrations : a : 0 mol/l, b :  $10^{-4}$  mol/l, c :  $10^{-3}$  mol/l, d :  $10^{-2}$  mol/l.

Figure 2 Influence de la concentration en silicate sur les Courbes cathodiques potentiostatiques de l'acier 316L dans les bains d'hypochlorite de sodium pH 10.80 : a 0 mol/l, b  $10^{-4}$  mol/l, c  $10^{-3}$  mol/l, d  $10^{-2}$  mol/l.

Figure 3 Influence de la concentration en silicate sur les Courbes anodiques de l'acier 316L dans les bains d'hypochlorite de sodium pH 10.80 : a 0 mol/l, b  $10^{-4}$  mol/l, c  $10^{-3}$  mol/l, d  $10^{-2}$  mol/l.

Figure 4 Variation de  $E_{\text{piqûration}}$  en fonction du logarithme de la concentration des silicates.

Figure 5 Adsorption des silicates sur la surface métallique de l'acier 316L.

15

20

25

REVENDICATIONS

1°) Procédé d'inhibition de la corrosion de l'acier inoxydable 316L dans le bain de blanchiment par l'hypochlorite de sodium, caractérisé par l'utilisation, des silicates aux  
5 concentrations ( $10^{-3}$ , et  $10^{-2}$  mol/litre), comme inhibiteur.

2°) 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.

3°) 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 par  
10 l'hypochlorite de sodium.

4°) 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 (Bain d'hypochlorite de sodium).

↓  
10  
Rasmani

DESSINS & FIGURES

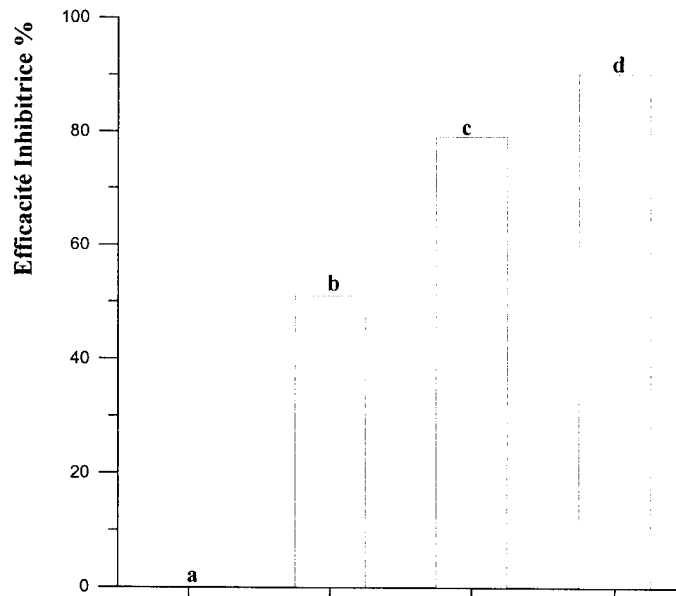


Figure 1

5

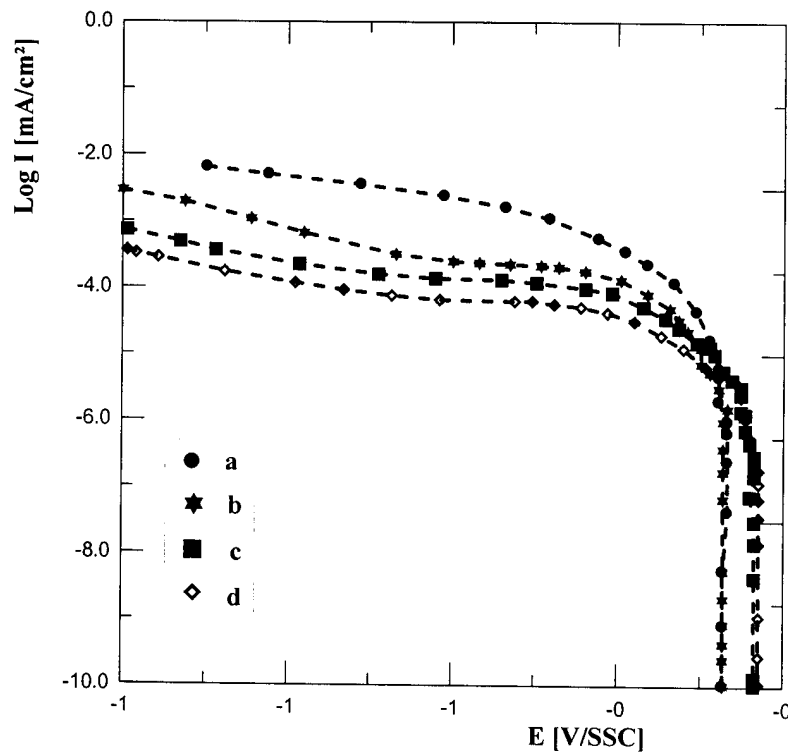


Figure 2

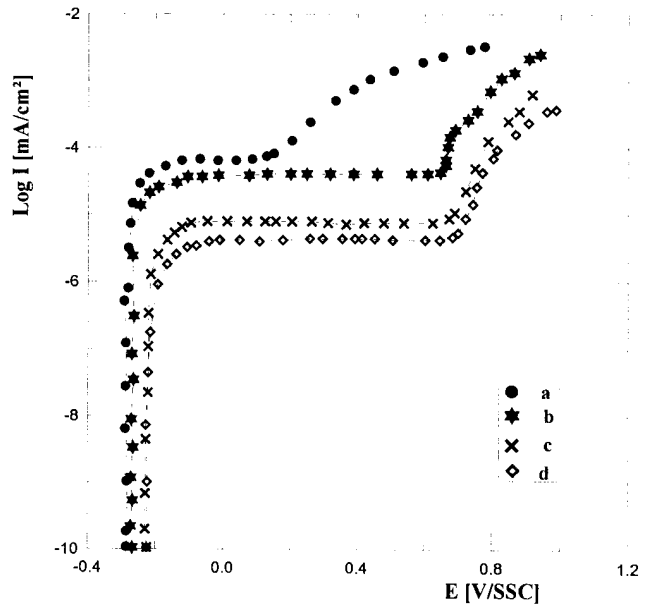
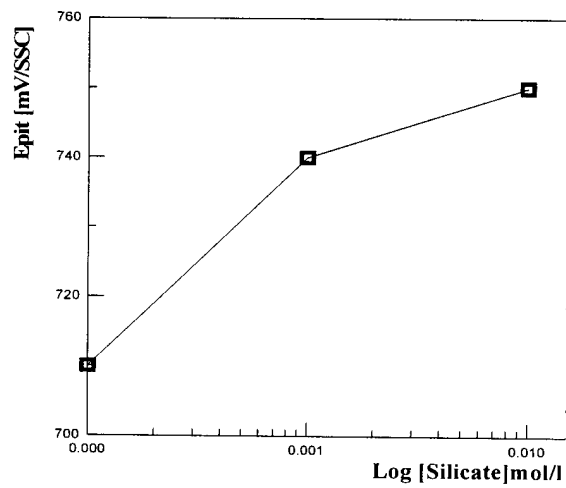


Figure 3



5

Figure 4

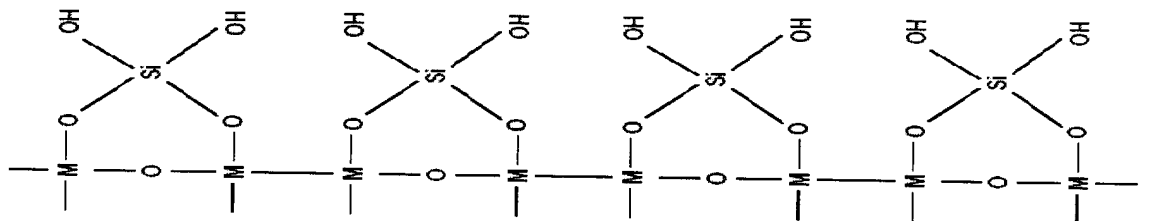


Figure 5