

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 81 04276

⑭ Procédé de désembouage des circuits dans les installations pour l'échange thermique à l'aide d'eau.

⑮ Classification internationale (Int. Cl.⁹). F 28 G 9/00; C 02 F 1/00; F 24 D 3/00; F 24 H 1/22.

⑯ Date de dépôt..... 4 mars 1981.

⑰ ⑱ ⑲ Priorité revendiquée :

⑳ Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 36 du 10-9-1982.

㉑ Déposant : PERMO, résidant en France.

㉒ Invention de : Jacques Mayet.

㉓ Titulaire : *Idem* ㉑

㉔ Mandataire : Cabinet Armengaud Aîné,
3, av. Bugeaud, 75116 Paris.

Les installations pour le chauffage des locaux de toute nature, tels qu'immeubles d'habitation, bureaux, établissements hôteliers et hospitaliers, connaissent presque toujours des défaillances après quelques mois de fonctionnement, en dépit des précautions prises pour éviter la corrosion et l'entartrage. Ces défaillances se produisent à la suite de la formation de dépôts boueux dans les chaudières, les canalisations, les radiateurs, les organes de réglage etc... La remise en état des installations nécessite alors de nombreuses interventions de la part du personnel d'entretien et provoque une augmentation sensible des frais de chauffage.

Les dépôts boueux qui sont à l'origine des perturbations ci-dessus sont provoqués par la présence dans l'eau de chauffage de particules solides de dimensions et de natures variées.

Parmi ceux-ci, on peut citer les oxydes de fer provenant, d'une part de l'oxydation de l'acier au cours de l'élaboration des tôles et des tuyauteries en usine (calamines), et d'autre part, d'une oxydation de ces matériels lors de leur stockage sur chantier, des débris de plâtre et de ciment introduits accidentellement dans les canalisations lors du montage des circuits de chauffage. D'autres matières solides peuvent également être présentes, mais celles mentionnées ci-dessus occupent habituellement la première place.

Au moment du montage des divers circuits et éléments de chauffage, ces matières solides adhèrent aux parois de l'appareillage. Après la mise en service de l'installation, par suite de variations de température, de dilatation du métal, de modification de la composition physico-chimique de l'eau, au moins une partie de ces matières solides se fragmentent, se détachent du métal et sont ainsi entraînées par l'eau circulant dans l'installation. Une fois entraînées par l'eau en circulation, les particules se déposent aux endroits où la vitesse de l'eau est faible ou nulle aux points bas du réseau de tuyauteries et la formation de concrétions fait que les difficultés ci-dessus mentionnées ne tardent pas à se manifester.

- 2 -

On a déjà essayé de plusieurs façons de porter remède à ces inconvénients et parmi les procédés proposés, on peut distinguer les trois techniques principales suivantes :

5 - la filtration, effectuée à l'aide de filtres à tamis qui éliminent les particules les plus grossières, la grosseur des mailles étant choisie de manière à limiter la perte de charge dans les circuits. Toutefois, les matières solides en suspension dans l'eau du circuit de chauffage peuvent être trop fines (0,5 à 10 μm) pour être retenues par ces filtres, c'est le cas notamment des calamines. En pareil cas,
10 si les tamis sont adaptés pour retenir ces particules, on est confronté aux problèmes d'un colmatage rapide des filtres, nécessitant de fréquentes interventions pour leur nettoyage, et d'une perte de charge élevée modifiant les caractéristiques de débit des pompes de recyclage d'eau ;

15 - l'addition de produits dispersants qui sont stables aux températures de fonctionnement de l'installation.

Ces produits maintiennent les particules en suspension, à condition que l'eau circule avec une vitesse suffisante (supérieure à 0,2 m/s). L'emploi de ces produits est limité en raison du fait que de
20 nombreux appareils (radiateurs, batteries chaudes etc..) sont équipés de dispositifs pour la régulation du débit d'eau chaude, de manière que, même en période de chauffage, l'eau ne circule qu'à des vitesses trop faibles pour que ces produits dispersants soient efficaces. En outre, pendant les périodes où l'installation est arrêtée, il n'y a
25 aucune circulation de l'eau et les produits dispersants, quels qu'ils soient, deviennent totalement inefficaces, il se forme alors des dépôts boueux qui ne se remettent pratiquement plus en suspension après la remise en marche de l'installation. Il faut donc prévoir des dispositifs d'évacuation des boues à tous les points bas ;

30 - le traitement des réseaux dans lesquels circule l'eau, par lessivage acide. Ce traitement consiste à dissoudre les matières solides indésirables par introduction dans le circuit de produits acides (acides chlorhydrique, phosphorique, sulfamique, citrique etc...).

Pour mener à bien ce traitement, il est inévitable d'arrêter l'installation, de vidanger entièrement les circuits après le lessivage, et de pratiquer un rinçage abondant suivi d'une neutralisation minutieuse. En dehors des nombreuses opérations à effectuer que ce traitement comprend, il a pour inconvénient de détériorer les joints et certains alliages métalliques et de détruire les couches protectrices appliquées pour assurer l'inhibition de la corrosion des métaux.

Ces traitements antérieurs pour prévenir la formation de dépôts boueux ont tous l'inconvénient ou bien de n'être que partiellement efficaces, ou bien de nécessiter des interventions relativement coûteuses, avec interruption du fonctionnement de l'installation.

Pour remédier à ces inconvénients de l'art antérieur l'invention a pour objet un procédé pour le traitement de l'eau dans des installations pour l'échange thermique dans lesquelles ce liquide assure le transport thermique dans le circuit prévu à cet effet, caractérisé en ce que sans interrompre le fonctionnement normal de l'installation, on ajoute à l'eau, successivement ou simultanément, des agents actifs ayant chacun une ou plusieurs des propriétés suivantes :

- a) désagrégation des concrétions et/ou dépôts antérieurement formés,
 - b) mise en suspension des particules résultant de l'action sous a),
 - c) protection contre la corrosion des surfaces mises à nu par l'action sous a),
 - d) amélioration de la filtrabilité de l'eau sur des supports poreux lavables,
- et en ce que l'on soumet l'eau éventuellement à une filtration pour éliminer la matière solide en suspension.

On a en effet découvert qu'il est possible, par une combinaison judicieuse de produits connus, d'obtenir les effets ci-dessus énoncés sous a) à d).

Dans la pratique le traitement est en principe appliqué dans un

premier temps à une installation, neuve ou ancienne, embouée,
- traitement de nettoyage - et par la suite on applique des traitements
ponctuels en fonction de l'introduction d'eau d'appoint, - traitement
d'entretien -.

5 Le nettoyage des parois consiste, comme il a été indiqué ci-
dessus, à désagréger les incrustations et dépôts qui se sont formés au
cours de l'utilisation précédente. Les deux premières activités, citées
sous a) et b) peuvent être réalisées par différents agents chimiques
dont le choix dépend non seulement de leurs propriétés spécifiques, mais
10 aussi des matériaux de fabrication des circuits à traiter avec lesquels
l'eau est en contact. Dans le cadre de la présente invention, on distingue
premièrement les installations en métal ferreux équipées éventuellement
d'éléments en laiton, ou en bronze, et deuxièmement les installations
dans lesquelles l'eau est en contact avec des alliages d'aluminium.

15 Pour le délitage des dépôts et la dispersion des particules
libérées, on emploie un mélange de réactifs alcalins et de dispersants.
Dans le cas des installations en métaux ferreux utilisées pour le chauf-
fage et fonctionnant aux points chauds à des températures supérieures
à 50° C, on choisit de préférence la soude caustique comme réactif
20 alcalin et les tannates de sodium comme réactifs dispersants. Ces deux
substances actives sont introduites dans l'installation sous la forme d'une
solution. Pour améliorer les conditions d'attaque du dépôt par les subs-
tances actives, on ajoute un agent tensio-actif. Celui-ci est avantageuse-
ment du type amide gras, mais on peut employer bien entendu tout autre
25 agent tensio-actif habituellement utilisé. D'autres dispersants sont les
lignosulfates de sodium et les polyméthacrylates. Les lignosulfates, bien
qu'ayant une meilleure activité dispersante sont à déconseiller lorsque
l'eau entre en contact avec des alliages de cuivre.

D'autres réactifs alcalins sont le phosphatetrisodique, le borate
30 de sodium et le benzoate de sodium.

La protection contre la corrosion est assurée avantageusement
au moyen des tannates de sodium dans le cas évoqué ci-dessus, c'est-
à-dire lorsqu'il s'agit d'installations en métaux ferreux utilisés pour le

chauffage et fonctionnant aux points chauds à des températures supérieures à 50° C.

Il convient de rappeler que les tannates de sodium ont des activités très diverses à savoir : dispersante, réductrice d'oxygène et
5 d'oxydes riches en oxygène, et filmogène, et qu'ils sont d'efficaces
auxiliaires de filtration sur couches poreuses.

D'autres inhibiteurs de la corrosion peuvent être utilisés, par exemple l'hydrate d'hydrazine. Ce dernier est cependant toxique et est à éviter dans les installations comprenant un circuit pour la fourniture
10 d'eau chaude, et dans lesquelles une interconnexion pourrait s'établir
accidentellement entre les deux circuits.

Les tannates de sodium ont en outre l'avantage de colorer l'eau, ce qui rend le contrôle de l'excès de ce réactif extrêmement facile. Un inconvénient des tannates est leur faible activité filmogène à froid,
15 ce qui oblige à choisir d'autres réactifs dans les cas où la température dans le circuit est trop basse.

Comme inhibiteurs de la corrosion on peut encore citer ceux qui ont en même temps une action régulatrice du pH : l'hydroxyde ou le carbonate de sodium, le phosphate trisodique, le benzoate ou le borate
20 de sodium, la cyclohexylamine et les éthanol-amines ; ainsi que ceux
ayant une action filmogène : le phosphate trisodique, le silicate de soude
le nitrite de sodium et des dérivés du carbazole.

Pour la protection des éléments du circuit réalisés en alliage de cuivre on connaît surtout le dithiocarbazole.

25 Selon l'invention il est ainsi possible d'effectuer simultanément le nettoyage et le traitement contre la corrosion d'installations réalisées en métaux ferreux utilisées pour le chauffage et éventuellement pour le refroidissement fonctionnant aux points chauds à des températures supérieures à 50 °C, en introduisant pendant leur fonctionnement une solution
30 contenant par exemple de la soude caustique, du tannate de sodium, un agent tensio-actif et du dithiocarbazole.

Dans la pratique, on peut toutefois encore distinguer deux cas : l'installation peut contenir de l'eau douce ou adoucie, ou bien de l'eau dure (brute). Dans le second cas, les quantités de produit alcalin

nécessaires sont relativement plus importantes que celles du tannate de sodium et on préférera d'ajouter des volumes différents de deux solutions, l'une contenant par exemple surtout des tannates de sodium et l'autre des tannates de sodium et de la soude caustique en proportion élevée, ce qui permettra un dosage plus souple des réactifs. Dans le cas d'eau douce ou adoucie ($TH \leq 5^{\circ}f$) une solution unique convient dans la plupart des cas et rend le traitement particulièrement simple, tout en étant très efficace. Si néanmoins des analyses révèlent qu'un des produits actifs est épuisé, on doit le compléter. Plusieurs cas peuvent se manifester dans la pratique.

Une consommation élevée de tannates peut se produire par exemple lorsque le circuit est très long ou très sale ou aussi lorsque l'eau entre fréquemment en contact de l'air. On peut alors compléter avec une solution de tannate avec une faible teneur en tensio-actif.

Un autre cas peut se présenter en cas de l'introduction dans le circuit d'une assez grande quantité d'eau fraîche. A cette occasion on enrichit l'eau du circuit en acidité (acide carbonique) et en oxygène, et il peut se révéler nécessaire d'ajouter une quantité supplémentaire de soude caustique et de tannate pour compenser les pertes occasionnées respectivement par neutralisation et par réduction.

Et enfin, dans le cas où le circuit comporte d'assez grandes surfaces en alliages de cuivre exposées à l'eau, un complément de dithiocarbazole peut être nécessaire.

Une fois ce traitement initial effectué, on procédera périodiquement à des traitements d'entretien en fonction des quantités d'eau d'appoint introduites dans le circuit. Ces quantités varient beaucoup selon les installations. Les additions sont dosées en fonction des analyses de contrôle relatives aux teneurs en agent dispersant et en agent inhibiteur de corrosion, et en fonction du pH mesuré.

Dans la mesure où les traitements ci-dessus décrits provoquent la présence de matières solides dans l'eau, ce qui est inévitablement le cas pendant le traitement initial, on effectue une filtration de l'eau du circuit. Cette filtration s'effectue avantageusement sur des filtres à

support poreux, lavable sans démontage. Ce filtre est installé en dérivation du collecteur de retour d'eau de chauffage. L'efficacité de cette filtration est assurée pour un débit d'eau filtrée compris environ entre 5 et 20 % du débit général de recyclage (débit d'eau sur le filtre : 10 à 5 20 m³/h par m² de surface filtrante).

Comme il a été indiqué ci-dessus, le traitement qui vient d'être décrit s'applique aux circuits d'installations de chauffage en métal ferreux fonctionnant à des température supérieures à 50° C.

Etant donné que l'activité filmogène des tannates est très faible 10 à froid et à des températures peu élevées, ils ne conviennent pas pour les circuits dont la température de fonctionnement est inférieure à 50° C, soit de manière permanente, soit périodiquement comme c'est le cas des circuits mixtes, utilisés pour le chauffage en hiver et pour le refroidissement en été. Il convient donc de traiter ces circuits avec des produits 15 ayant une activité suffisante à des températures moins élevées.

Il y a, par ailleurs, les circuits en alliage d'aluminium dans lesquels pour protéger ce métal, le pH doit être compris entre 8 et 9. Or, dans ce domaine de pH, l'activité filmogène des tannates est également très faible, même à des températures élevées.

20 Pour les traitements de ces deux types de circuit, on utilise avantageusement des solutions contenant du nitrite de sodium comme filmogène et du borate de sodium, tant pour la régulation du pH que pour son activité dispersante. L'addition de fluosilicate de sodium renforce encore l'activité filmogène. Pour la protection des éléments en alliages 25 de cuivre on ajoute, comme ci-dessus indiqué, un dérivé de carbazole, tel que le dithiocarbazole.

Comme les nitrites et les fluosilicates ne sont compatibles qu'en solution diluée, on utilise dans la pratique des solutions concentrées séparées, ce qui fait que ces réactifs ne se mélangent qu'après dilution 30 dans l'eau à traiter.

Le dosage des réactifs pour le premier traitement est déterminé en fonction de l'alcalinité et de la dureté de l'eau du circuit. Pour les circuits en acier, on dose les différents réactifs de manière à maintenir

le pH entre 9 et 10, le titre alcalimétrique simple (TA) entre 5 et 10° f et la dureté de l'eau (TH) inférieure à 2° f. La teneur en tannate est soit exprimée en matière organique oxydable mesurée en équivalents de 20 mg d'oxygène par litre d'eau, soit simplement estimée selon la
5 couleur du liquide qui doit être "cognac" ou "thé foncé". Dans le premier cas la teneur doit être comprise entre 10 et 20.

Dans les installations réalisées en alliages d'aluminium, les valeurs limites à respecter sont : pH compris entre 8 et 9 et TH de l'eau filtrée $< 5^{\circ}$ f, la concentration du nitrite, utilisé de préférence
10 comme agent filmogène, doit être comprise entre 0,8 et 1,2 g/l, exprimée en NaNO_2 . Le TA est ici sans importance.

L'introduction des réactifs s'effectue de préférence dans la bêche d'expansion - alimentation de l'installation.

Pour illustrer le procédé de l'invention, on trouvera ci-après
15 un exemple non limitatif de mise en oeuvre pratique.

Exemple

Le traitement dont la description va suivre a été appliqué à une installation de chauffage ayant déjà fonctionné, mais qui a dû être arrê-
tée à cause notamment d'une formation importante de boues, tant dans
20 le circuit que dans les chaudières.

Le circuit est en acier, sa capacité est d'environ 80 m³, la pression de fonctionnement comprise entre 4 et 5 bar. La température maximale est préréglée à 90° C.

L'installation est alimentée en eau de ville adoucie. La figure
25 unique du dessin joint représente schématiquement comment sont réalisées dans le présent exemple l'introduction des différents agents de traitement et la pénétration intermittente de l'eau du circuit.

Dans cette figure, l'eau de ville avec laquelle l'installation est alimentée, passe par le conduit 1 dans un adoucisseur avant d'être con-
30 duite vers la bêche 4 d'expansion et d'alimentation. Dans cette bêche est effectuée le mélange avec les différents agents de traitement. Ces derniers sont ajoutés sous la forme de solutions prêtes à l'emploi dans des réservoirs, dont un seul est représenté (réf. 3). La chaudière 5

avec les pompes 6 et 7 est montée de manière tout à fait conventionnelle. Le filtre 8 équipé d'un manomètre de perte de charge 10 et d'un débitmètre 11, est relié au circuit principal de manière à pouvoir être mis en circuit lorsque les analyses en montrent la nécessité. Une sonde de mesure de corrosion et un tube témoin sont également disposés dans le circuit du filtre. Les canalisations 14 et 15 permettent d'effectuer le lavage du filtre, avec de l'eau brute et adoucie respectivement. Les canalisations 13 conduisent l'eau vers le circuit de chauffage.

Le filtre présente un diamètre de 1,25 m et une surface filtrante de 1,2 m². Le lavage s'effectue lorsque la perte de charge est de 0,3 bar plus élevée que celle du filtre propre, pendant 10 à 15 mn à un débit de 25 m³/h/m² (= 5 à 8 m³).

Pour le traitement proprement dit, on emploie deux solutions :

- la solution A, fortement réductrice et faiblement alcaline contient 300 g/l de tannate de sodium et 10 g/l d'un amide gras (tensio-actif)

- la solution B, fortement alcaline et faiblement réductrice contient 100 g/l de tannate de sodium, 150 g/l de Na OH et 10 g/l d'un amide gras (tensio-actif).

Le tableau unique annexé réunit les résultats des analyses de contrôle effectuées à des intervalles d'un mois à partir du traitement initial, et ce, pendant 6 mois, ainsi que les quantités des solutions A et B ajoutées pour corriger ces résultats, afin que les différentes grandeurs soient comprises dans les limites ci-dessous indiquées.

Au bas de chaque colonne, est indiqué en outre si une filtration a été nécessaire et pendant combien de temps.

Les valeurs limites à respecter sont les suivantes : pH compris entre 9 et 10, TH < 2°f, TA compris entre 5 et 10° f, la couleur doit être brun-jaune.

TABLEAU

Analyses et traitement		Intervalles en mois						
		0	1	2	3	4	5	6
TH (°f)		2			0,1	0,6	4	0,5
TA (°f)		6	0,3	6°	18,5	11	1	4,5
pH		9,4			10,5	10	8,45	9,1
Fe ₁ (mg/l)		9			0,6	0,3	1	0,6
Fe ₂ (mg/l)		0,25			0,1	0,06	0,3	0,06
Matériel en suspension (mg/l)		120			13,5		2	1
Vitesse de corrosion (mm/an)	Généralisée				10	2,5	7 65	2
	localisée				50	2,5		3
Aspect		brun-noir nombreuses particules	jaune pâle	jaune	jaune légèrement trouble	brun-jaune légèrement trouble	jaune pâle légèrement trouble	brun-jaune pratiquement limpide
Réactifs ajoutés (l/m ³)	sol A	0,5	0,05	0,19	0,06	0	0,06	0
	sol B	0,5	0,18	0,06	0	0	0,12	0,06
Mise en circuit du filtre								
Durée		-	4	8	20	30	30	45

Fe₁ = Fer totalFe₂ = Fer dissous après filtration 0,45 µm

REVENDEICATIONS

1 - Procédé pour le traitement de l'eau dans des installations pour l'échange thermique dans lesquelles ce liquide assure le transport thermique dans le circuit prévu à cet effet, caractérisé en ce que pendant le fonctionnement normal de l'installation on ajoute à l'eau, successive-
5 ment ou simultanément des agents actifs ayant chacun une ou plusieurs des propriétés suivantes :

a) désagrégation des concrétions et/ou dépôts antérieurement formés,

b) mise en suspension des particules résultant de l'action sous
10 a),

c) protection contre la corrosion des surfaces mises à nu par l'action sous a),

d) amélioration de la filtrabilité de l'eau sur des supports poreux lavables,

15 et en ce que l'on soumet l'eau éventuellement à une filtration pour éliminer la matière solide en suspension.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise pour le délitage accéléré des dépôts antérieurement formés des solutions de soude caustique, de phosphate trisodique, de borate de sodium
20 ou de benzoate de sodium.

3 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise pour la dispersion des matières solides des solutions de tannates de sodium, de lignosulfonates de sodium ou de polyméthacrylates.

4 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on
25 utilise comme inhibiteurs de corrosion à action réductrice des solutions de tannates de sodium ou d'hydrate d'hydrazine.

5 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise comme inhibiteurs de corrosion ayant une action de régulation du pH : l'hydroxyde ou le carbonate de sodium, le phosphate trisodique, le
30 benzoate ou le borate de sodium, la cyclohexylamine, ou les éthanolamines.

6 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise comme inhibiteurs de corrosion ayant une action filmogène : les tannates de sodium, le phosphate trisodique, le silicate de soude, le nitrite de sodium, des dérivés du carbazole.

5 7 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise comme adjuvants de filtration : les tannates et lignosulfonates de sodium, des alginates, des polymères de synthèse.

8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que les agents actifs sont ajoutés en une ou plusieurs
10 fois en des quantités suffisantes pour respecter dans l'eau à traiter d'une installation en acier les limites suivantes : pH compris entre 9 et 10, le titre alcalimétrique simple (TA) compris entre 5 et 10° f, la dureté de l'eau (TH) inférieure à 2° f, et la teneur en matière organique oxydable comprise entre 10 et 20 aeg de 20 mg d'oxygène/ml.

15 9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 caractérisé en ce que les agents actifs sont ajoutés en une ou plusieurs fois en des quantités suffisantes pour respecter dans l'eau à traiter d'une installation en alliage d'aluminium les limites suivantes :
pH compris entre 8 et 9, dureté de l'eau (TH) inférieure à 5° f,
20 teneur en nitrite comprise entre 0,8 et 1,2 g/l exprimée en NaNO_2 .

