



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 83 10 21 (P. 244245)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 85 04 24

Opis patentowy opublikowano: 1988 01 30

CZYTELNIKA

Urzedu Patentowego
P. 2 1 1 1 (miejsc)

Int. Cl.⁴

C09K 13/06

C23G 1/06

Twórcy wynalazku: Ewa Radomska, Sylwia Włodarczyk, Hanna
Kryszczyńska, Benigna Szeptycka, Antonina
Kozłowska

Uprawniony z patentu: Instytut Mechaniki Precyzyjnej, Warszawa
(Polska)

**Inhibitor trawienia powierzchni stalowych w roztworach kwasu
siarkowego i sposób wytwarzania inhibitora trawienia powierzchni
stalowych w roztworach kwasu siarkowego**

1

Przedmiotem wynalazku jest inhibitor trawienia powierzchni stalowych w roztworach kwasu siarkowego i sposób wytwarzania inhibitora trawienia powierzchni stalowych w roztworach kwasu siarkowego.

Inhibitor stosowany jest przy usuwaniu zgorzeli, rdzy lub kamienia kotłowego do spowalniania kwasowego wytrawienia powierzchni stalowych w roztworach, zwłaszcza w wodnych roztworach kwasu siarkowego.

Wytrawianie może być prowadzone jako oddzielny proces oczyszczania przemysłowego powierzchni stalowych lub jako jeden z procesów jednostkowych w wielozabiegowych technologiach nakładania powłok ochronnych, takich jak powłoki konwersyjne, na przykład fosforanowe, organiczne lub metalowe.

W procesie trawienia powierzchni stalowych w kwasie siarkowym stosuje się inhibitory, które ograniczają szybkość trawienia podłoża stalowego bez zmniejszania szybkości rozpuszczania zgorzeli, rdzy lub kamienia kotłowego.

Znane są inhibitory trawienia w kwasie siarkowym, zmniejszające szybkość trawienia podłoża stalowego do 99% takie jak sulfotlenek dwubenzylu, znany pod nazwą handlową „Tardiol D”, produkt sulfonowania smół po suchej destylacji węgla, znany pod nazwą handlową „LHW”, tiomocznik lub addukt tlenu etylenu z alkoholem tłuszczowym.

2

Znane są również inhibitory trawienia w kwasie siarkowym z grupy alkinoli, omówione w opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3030311.

5 Znany jest inhibitor będący mieszaniną pochodnej tiomocznika i niejonowego tenzydu, omówiony w polskim opisie patentowym nr 104593.

10 Te inhibitory charakteryzują się dość dobrą skutecznością hamowania reakcji metalu podłoża z kwasem przy jednoczesnym zachowaniu oddziaływania kwasu na zgorzelinę.

15 Znane inhibitory stosowane są zwykle w postaci pasty, granulek, proszku lub pastylek. Wadą znanych inhibitorów jest znaczny czas potrzebny na rozpuszczenie inhibitora w roztworze trawiącym. Wadą znanych inhibitorów używanych w postaci stałej jest to, że w trakcie manipulacji a zwłaszcza przy transporcie ulegają często 20 znacznemu pokruszeniu a duża ich część ulega rozkruszeniu na drobny proszek. Stanowi to istotną niedogodność, ponieważ następuje rozpylenie inhibitora w powietrzu, pogorszenie warunków bezpieczeństwa i higieny pracy oraz straty pewnej 25 ilości inhibitora, które występują w wyniku jego rozpylenia.

30 Celem wynalazku jest opracowanie inhibitora trawienia w kwasie siarkowym, zmniejszającego skutecznie szybkość trawienia podłoża stalowego, nie ulegającego rozkruszaniu ani rozpylaniu i przy

tym nadającego się do szybkiego rozcieńczenia w roztworze trawiącym.

Zadaniem wynalazku jest opracowanie inhibitora będącego stężonym roztworem łatwo rozcieńczalnym w roztworze trawiącym, który dodany do roztworu trawiącego o znanym składzie zasadniczym, powoduje zmniejszenie szybkości trawienia podłoża stalowego bez zmniejszenia szybkości rozpuszczania zgorzeliny, rdzy lub kamienia kotłowego. Podłoże po wytrawieniu może być stosowane również do nakładania powłok ochronnych. Zadaniem wynalazku jest również określenie ilości składników inhibitora jakie należy dodać do roztworu trawiącego o znanym składzie zasadniczym oraz określenie sposobu wytwarzania inhibitora trawienia.

Inhibitor trawienia powierzchni stalowych w roztworach kwasu siarkowego stanowiący wodny roztwór zawierający związki inhibujące według istoty wynalazku charakteryzuje się tym, że zawiera związek alkinyłowy o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza H lub CH_2OH lub $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-OH}$ lub grupę o wzorze 2 natomiast R_1 oznacza CH_2 lub $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ lub $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH-CL}$, i/lub zawiera związek o wzorze ogólnym 3, w którym R oznacza H lub grupę o wzorze ogólnym 4 lub o wzorze ogólnym 5 lub o wzorze ogólnym 6, natomiast R_1 oznacza CH_2 lub $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ lub $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH-OH}$, a Me w obydwu tych wzorach ogólnych oznacza jon metalu alkalicznego lub żelaza i/lub czwartorzędową sól pirydyny o wzorze ogólnym 7, w którym R^- oznacza $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{-SO}_3^-$ i n jest liczbą naturalną od 1 do 4 i/lub czwartorzędową sól pirydyny o wzorze ogólnym 8, w którym R oznacza rodnik alkilenowy a X^- oznacza anion chlorowcowy, przy czym związku alkinyłowego zawiera od 1 do 30 milimoli na 1 litr roztworu trawiącego a czwartorzędowej soli pirydyny od 5 do 30 milimoli na 1 litr roztworu trawiącego.

Sposób wytwarzania inhibitora trawienia powierzchni stalowych w roztworach kwasu siarkowego polega na mieszaniu ze sobą określonych ilości składników i według istoty wynalazku charakteryzuje się tym, że odmierzoną i/lub odwarzoną ilość związku alkinyłowego lub wodnego roztworu związku alkinyłowego ewentualnie wraz z odważoną i/lub odmierzoną ilością około 50% wodnego roztworu czwartorzędowej soli pirydyny, ewentualnie wprowadza się do około 50% wodnego roztworu związku sulfonowego a następnie dodaje się nieco wody, miesza się po czym uzupełnia się wodę do objętości 1 litra i wygrzewa się w temperaturze 70°C przez kilka godzin a następnie po wygrzewaniu uzupełnia się ubytek wody.

Inhibitor trawienia w postaci jednorodnego roztworu wodnego dodaje się do kąpiel trawiącej w ilościach wynikających z potrzeb procesu trawienia, odmierzając żadaną ilość inhibitora i wprowadzając ją bezpośrednio do całkowitej objętości kąpeli trawiącej.

Inhibitor według wynalazku stosuje się również do trawienia powierzchni stalowych przed procesem nakładania powłok ochronnych.

Inhibitor według wynalazku i sposób jego wytwarzania są przedstawione w przykładzie wykonania.

Przykład I. 5 milimoli 1,4-(β,β' -dwyhydroksy)-2-butynu w postaci 20% roztworu wodnego wprowadza się do naczynia o pojemności 1,5 l, dodaje się 7 milimoli 1-(β -sulfoetyleno)-pirydyny w postaci roztworu wodnego około 50% dodaje się około 50 mililitrów wody, miesza a następnie uzupełnia wodą do objętości 1 litra. Poddaje się wygrzewaniu w temperaturze 70°C przez 4,5 godziny. Po zakończeniu wygrzewania uzupełnia się ubytek wody do objętości 1 litra.

Otrzymano 1 litr inhibitora trawienia powierzchni stalowych w roztworach kwasu siarkowego.

Pomiar ograniczenia szybkości trawienia podłoża stalowego przeprowadzono na płytkach stalowych z blachy karoseryjnej zimnowalcowanej o powierzchni 75 cm^2 w temperaturze 75°C , używając wodnego roztworu kwasu siarkowego o stężeniu 20% i inhibitora otrzymanego, tak jak opisano powyżej. Stosowano czas trawienia wynoszący 1 godzinę. Powierzchnię próbek przed trawieniem odtłuszczano w benzynie ekstrakcyjnej, suszono i ważono próbki.

Skuteczność działania inhibitora wyrażano zdolnością hamowania reakcji H_r kwasu ze stałą i obliczano metodą wagową według wzoru $\text{H}_r = \frac{m_A - m_B}{m_A} \cdot 100 (\%)$, w którym m_A oznacza

ubytek masy próbki wytrawianej w roztworze A bez inhibitora w gramach a m_B oznacza ubytek masy próbki wytrawianej w roztworze B z inhibitorem w gramach. Uzyskano zdolność hamowania H_r wynoszącą 99,7%.

Przykład II. Czynności przy wytwarzaniu inhibitora i parametry procesu trawienia takie jak w przykładzie I. Zastosowano inhibitor o składzie: 2-butyn-1,4-dwumetoksydwusulfonian sodowy — 4,5 milimola na litr i dwuchlorek N,N'-etylenodwupirydyniowy — 3 milimole na litr. Czas trawienia 1 godzina. Uzyskano zdolność hamowania H_r wynoszącą 99%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Inhibitor trawienia powierzchni stalowych w roztworach kwasu siarkowego stanowiący wodny roztwór zawierający związki inhibujące, **znamienny tym**, że zawiera związek alkinyłowy o wzorze ogólnym 1, w którym R oznacza H lub $\text{CH}_2\text{-OH}$ lub $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-OH}$ lub grupę o wzorze 2 natomiast R_1 oznacza CH_2 lub $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ lub $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH-CL}$ i/lub zawiera związek o wzorze ogólnym 3, w którym R oznacza H lub grupę o wzorze ogólnym 4 lub o wzorze ogólnym 5 lub o wzorze ogólnym 6 natomiast R_1 oznacza CH_2 lub $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ lub $\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{-CH-OH}$ a Me w obydwu tych wzorach ogólnych oznacza jon metalu alkalicznego lub żelaza i/lub czwartorzędową sól pirydyny o wzorze ogólnym 7, w którym R^- oznacza $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{-SO}_3^-$ i n jest liczbą naturalną od 1 do 4 i/lub czwartorzędową sól pirydyny o wzorze ogólnym 8, w którym R oznacza rodnik alkilenowy a X^- oznacza anion chlorowcowy, przy czym

5

związku alkynylowego zawiera od 1 do 30 milimoli na 1 litr roztworu trawiącego a czwartorzędowej soli pirydyny od 5 do 30 milimoli na 1 litr roztworu trawiącego.

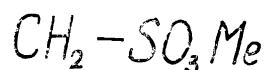
2. Sposób wytwarzania inhibitora trawienia powierzchni stalowych w roztworach kwasu siarkowego polegający na mieszaniu ze sobą określonych ilości składników, **znamienny tym**, że odmierzoną i/lub odważoną ilość związku alkynylowego lub wodnego roztworu związku alkynylowego ewentu-

6

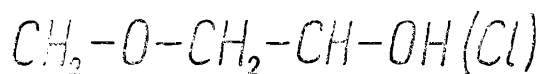
alnie wraz z odważoną i/lub odmierzoną ilością około 50% wodnego roztworu czwartorzędowej soli pirydyny, ewentualnie wprowadza się do około 50% wodnego roztworu związku sulfonowego a następnie dodaje się nieco wody, miesza się po czym uzupełnia się wodę do objętości 1 litra i wygrzewa się w temperaturze 70°C przez kilka godzin a następnie po wygrzewaniu uzupełnia się ubytek wody.



wzór 1



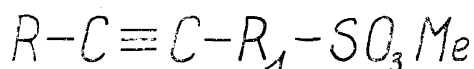
wzór 4



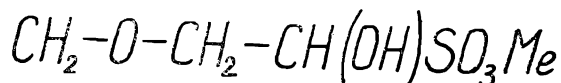
wzór 2



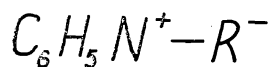
wzór 5



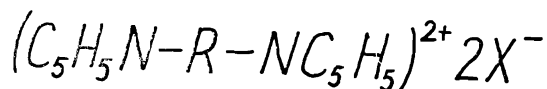
wzór 3



wzór 6



wzór 7



wzór 8