ČESKÁ A SLOVENSKÁ FEDERATIVNÍ REPUBLIKA
(19)

FEDERÁLNÍ ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

# ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU (12)

(21) 00316-91.C

(13) A3

(22) 08.02.91

(32) 08.02.90

(31) 90/9001481

(33) FR

(40) 15.04.92

5(51) C 23 G 1/00, 1/08

(71) UGINE, Puteaux, FR

(72) Henriet Dominique, Chambourcy, FR
Paul Didier, Gueugnon, FR

## (54) Způsob čištění kovových materiálů

(57)
Řešení spočívá ve způsobu čištění kovových materiálů z oceli, zejména z nerezové oceli, při němž se na tyto materiály působí vodným roztokem, který obsahuje ionty železnaté, ionty železité a organickou kyselinu, neoxidující železo v množství, dostatečném pro udržení železnatých a železitých iontů v roztoku, přičemž železnaté a železité ionty jsou v roztoku přítomny v poměru 10 : 90 až 40 : 60 a tento poměr se udržuje přidáváním peroxidu vodíku.

# Způsob čištění kovových materiálů

## Oblast techniky

Vynález se týká způsobu čištění kovových materiálů z oceli, zejména z nerezové oceli. Tento postup je možno provádět v průmyslovém měřítku před výstupem z výrobního závodu, ale také v závodech, které se nezabývají metalurgií a mají potřebu čistit výrobky z nerezové oceli.

## Dosavadní stav techniky

Při provádění známých postupů se v případě čištění nerezových ocelí postupuje tak, že se výrobek uloží do čisticí lázně, která obsahuje kyselinu dusičnou a kyselinu fluorovodíkovou, a to 6 až 16 % kyseliny dusičné a 1 až 5 % kyseliny fluorovodíkové v 1 litru, teplota lázně je 40 až 60 °C.

Přítomnost kyseliny dusičné však vede ke vzniku oxidu a dioxidu dusíku, zejména ke vzniku jedovatých oxidů a k vylučování solí kyseliny dusičné, například dusičnanů nebo dusitanů v odpadovém materiálu. V případě, že k tomu dojde, není podstata problému v dusičnanech, jejichž povolené množství je poměrně vysoké, nýbrž v dusitanech, které jsou příčinou tvorby jedovatých nitrosaminů.

Ve francouzském patentovém spisu č. 2 587 369 se popisuje čištění materiálů z oceli, zejména z nerezové oceli, použitá lázeň obsahuje kyselinu fluorovodíkovou, rozpuštěné železité ionty a zbytek je tvořen vodou. Lázeň se užívá při teplotě 15 až 70 °C. V průběhu postupu se obsah železitých iontů v lázni udržuje vstřikováním vzduchu nebo cirkulací vzduchu.

Postupy, založené na použití kyseliny fluorovodíkové jsou velmi pracné a také nebezpečné vzhledem k tomu, že zacházení s kyselinou fluorovodíkovou je samá o sobě nebezpečná a mimoto není tento způsob možno použít pro všechny postupy, zejména je nevhodný pro použití při čištění nádob nebo cisteren.

V japonské zveřejněné přihlášce č. 7547826 se popisuje čištění výrobků z nerezové oceli v lázni, která obsahuje směs kyselin, odvozených od halogenů a také určitý podíl kyseliny chlorovodíkové.

Při tomto postupu je hlavní látkou, která se účastní chemické reakce při čištění kyselina chlorovodíková, která reaguje s čištěným materiálem za vzniku chloridu železnatého za současného vývoje vodíku podle reakce

$$2\ HCl + Fe \text{ ------- } FeCl_2 + H_2$$

Postup tohoto typu, který využívá oxidačního účinku kyseliny chlorovodíkové na kov má následující nevýhody:

- velkou spotřebu kyseliny chlorovodíkové, takže je velmi nákladný,
- silný vývoj vodíku, který vede k nebezpečí výbuchu při provádění postupu v uzavřeném prostředí,
- lomivost zpracované oceli vzhledem k difuzi vodíkových atomů do krystalové mřížky oceli.

Vynález si klade za úkol navrhnout postup, který by nevedl ke znečištění životního prostředí a byl využitelný v průmyslu a metalurgii i v oborech, které se metalurgií nezabývají.

Podstata vynálezu

Nyní bylo zjištěno, že čištění kovových materiálů z oceli, zejména nerezové oceli je možno uskutečnit bez nutnosti použití oxidační korozovní kyseliny, například kyseliny fluorovodíkové nebo chlorovodíkové, a to oxidací působením směsi s obsahem $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ při udržování oxido-redukčního potenciálu na stanovené hodnotě, přičemž ionty železnaté a železité se udržují ve vodném roztoku organickou kyselinou, která při svém použití neznamená pro člověka žádné nebezpečí.

Předmětem vynálezu je tedy způsob čištění kovových materiálů z oceli, zejména z nerezové oceli, postup spočívá v tom, že se na tyto materiály působí vodným roztokem, který obsahuje ionty železnaté a ionty železité a organickou kyselinu, neoxidující železo v množství, dostatečné pro udržení železnatých a železitých iontů v roztoku, přičemž železnaté a železité ionty jsou v roztoku přítomny v poměru 10 : 90 až 40 : 60 a tento poměr se udržuje v uvedeném rozmezí přidáváním peroxidu vodíku.

Použitá kyselina tvoří při sekundární reakci v průběhu čištění soli, které je možno snadno přivádět zpět nebo netoxické soli, které jsou využitelné snadným způsobem bez jakéhokoliv nebezpečí.

Použitou organickou kyselinou je s výhodou sloučenina obecného vzorce

$$R(COOH)_n$$

kde

R znamená alkyl o 1 až 4 atomech uhlíku, hydroxyalkyl o 1 až 4 atomech uhlíku nebo aryl, aralkyl nebo alkylaryl vždy o 6 až 14 atomech uhlíku, popřípadě

substituovaný jedním nebo větším počtem substituentů ze skupiny alkyl o 1 až 4 atomech uhlíku a atomy halogenu a

n znamená celé číslo 1, 2 nebo 3.

Z výhodných organických kyselin je možno uvést kyselinu mravenčí, octovou, propionovou, máselnou, mléčnou, benzoovou, ftalovou nebo naftoovou.

S výhodou je poměr iontů železnatých a železitých 10 : 90 až 40 : 60, zvláště 10 : 90 až 25 : 75 a nejvýhodněji 20 : 80.

Tento poměr se v průběhu reakce udržuje regenerací železitého iontu přidáváním peroxidu vodíku.

Aby bylo možno v čisticí lázni dát vznik peroxidu vodíku, postupuje se tak, že se tento peroxid přivádí nebo se přidává sloučenina, z níž vzniká, jako je perkyselina, sůl perkyseliny nebo organický peroxid.

Perkyselina se s výhodou volí ze skupiny kyselina perboritá, peroctová, peruhličitá, perbenzoová, persírová, perfosforečná, perjodistá a perftalová.

Sůl kyseliny se s výhodou volí ze skupiny peruhličitan sodný a perboritan hořečnatý, organickým peroxidem je je s výhodou peroxid močoviny.

Postup se s výhodou provádí při teplotě v rozmezí 10 až 90 °C.

Vynález se rovněž týká způsobu čištění materiálů z oceli, zejména nerezové oceli tak, že se užije roztoku s obsahem iontů železnatých a železitých při poměru těchto iontů 10 : 90 až 40 : 60 a dostatečné množství organické

substituovaný jedním nebo větším počtem substituentů ze skupiny alkyl o 1 až 4 atomech uhlíku a atomy halogenu a

n znamená celé číslo 1, 2 nebo 3.

Z výhodných organických kyselin je možno uvést kyselinu mravenčí, octovou, propionovou, máselnou, mléčnou, benzoovou, ftalovou nebo naftoovou.

S výhodou je poměr iontů železnatých a železitých 10 : 90 až 40 : 60, zvláště 10 : 90 až 25 : 75 a nejvýhodněji 20 : 80.

Tento poměr se v průběhu reakce udržuje regenerací železitého iontu přidáváním peroxidu vodíku.

Aby bylo možno v čisticí lázni dát vznik peroxidu vodíku, postupuje se tak, že se tento peroxid přivádí nebo se přidává sloučenina, z níž vzniká, jako je perkyselina, sůl perkyseliny nebo organický peroxid.

Perkyselina se s výhodou volí ze skupiny kyselina perboritá, peroctová, peruhličitá, perbenzoová, persírová, perfosforečná, perjodistá a perftalová.

Sůl kyseliny se s výhodou volí ze skupiny peruhličitan sodný a perboritan hořečnatý, organickým peroxidem je je s výhodou peroxid močoviny.

Postup se s výhodou provádí při teplotě v rozmezí 10 až 90 °C.

Vynález se rovněž týká způsobu čištění materiálů z oceli, zejména nerezové oceli tak, že se užije roztoku s obsahem iontů železnatých a železitých při poměru těchto iontů 10 : 90 až 40 : 60 a dostatečné množství organické

kyseliny, neoxidující železo pro udržení uvedeného poměru iontů železnatých a železitých a současně zdroje peroxidu vodíku pro přidávání do roztoku k udržení uvedeného poměru v daném rozmezí.

K tomuto účelu je možno užít svrchu uvedené organické kyseliny a svrchu uvedené zdroje peroxidu vodíku.

Čištěný výrobek je pak možno dopravit bez udržování ve zvláštním prostředí na místo jeho využití a použít jej pro jakýkoliv účel bez dalších zvláštních opatření, což platí i pro uzavřené nádoby, jako cisterny, nádoby, užívané v jednom místě nebo pro přepravu a pro různé zásobníky.

Způsob podle vynálezu je využitelný pro čištění kovových materiálů z oceli, zejména nerezové oceli a zvláště pro odkujnění, leštění a další čištění těchto materiálů, které je možno provádět v lázni.

Pokud jde o organické kyseliny, rozkládají se tyto kyseliny na oxid uhličitý, vodu a vodík, jejich rozkladné produkty tedy neznečišťují životní prostředí ani ovzduší ani v případě, že se vypouští do moře.

Organické prostředí umožňuje tvorbu pasivního redukčního filmu, který snižuje korozi kovu.

Mimoto použitý roztok brání opětnému ukládání některých kovů jako mědi, niklu, chromu, cínu a zinku v průběhu čištění, což je způsobeno vyšší hodnotou oxidoredukčního potenciálu roztoku.

Při průmyslovém použití je tvorba železitého iontu řízena oxidoredukčním potenciálem čisticí lázně. Tento potenciál, nazývaný také REDOX, je rozdíl mezi potenciálem, naměřeným na nekorozivní elektrodě, například platinové,

a na referenční elektrody, například elektrodě s nasyceným kalomelem nebo na elektrodě, tvořené rtutí a chloridem rtuťným, obě elektrody jsou ponořeny do roztoku, použitého pro čištění. Naměřená hodnota dovoluje na jedné straně charakterizovat oxidační schopnost čisticí lázně a na druhé straně umožňuje úpravu této oxidační schopnosti přiváděním peroxidu vodíku nebo látky, která jej poskytuje.

Podle výhodného provedení způsobu podle vynálezu může být zdrojem peroxidu vodíku, který je přiváděn do čisticího roztoku perkyselina, která je homologní s kyselinou v roztoku, což má tu výhodu, že se nemění původní složení roztoku. Například dvojicí kyselin, a to organické kyseliny a perkyseliny pro použití při provádění způsobu podle vynálezu může být kyselina octová a peroctová, kyselina benzoová a perbenzoová nebo ftalová a perftalová.

Dalším způsobem, který umožňuje neměnit složení roztoku, je využití jako zdroje peroxidu vodíku organického oxidačního činidla, například kyseliny peruhličité $H_4(CO_3)_2$, $3H_2O_2$ nebo peroxid močoviny $CO(NH_2)_2$, $H_2O_2$, který se rozkládá na oxid uhličitý, vodu a dusík.

Důležitou výhodou použití roztoku organické kyseliny je skutečnost, že se získá přímo oxid železitý $Fe_2O_3$, který je využitelný v elektrotechnickém průmyslu pro výrobu ferritů.

Výhoda způsobu podle vynálezu spočívá také v tom, že oxidační prostředek se vytváří in situ, tj. přímo v reakční směsi, aniž by bylo zapotřebí k roztoku přidávat toxické látky nebo látky, znečišťující životní prostředí a také aniž by odpadové roztoky představovaly nebezpečí pro člověka. Také produkt, získaný způsobem podle vynálezu, tj. roztok kyseliny a kapalného nebo pevného oxidačního činidla je možno využít v jakémkoliv prostředí.

Způsob čištění kovových materiálů podle vynálezu tedy v sobě spojuje následující výhody:

- nepůsobí znečištění životního prostředí a jeho provádění není spojeno s žádným nebezpečím,
- způsob umožňuje využití roztoku kyseliny bez podstatné chemické modifikace v průběhu jeho využití a
- dovoluje zpětnou izolaci a zpětný přívod použitých produktů při průmyslovém provádění postupu.

# PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob čištění kovových materiálů z oceli, zejména z nerezové oceli, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se na tyto materiály působí vodným roztokem, který obsahuje ionty železnaté, ionty železité a organickou kyselinu, neoxidující železo v množství, dostatečném pro udržení železnatých a železitých iontů v roztoku, přičemž železnaté a železité ionty jsou v roztoku přítomny v poměru 10 : 90 až 40 : 60 a tento poměr se udržuje v uvedeném rozmezí přidáváním peroxidu vodíku.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se jako organická kyselina užije kyselina obecného vzorce

$$R - (COOH)_n$$

kde

R znamená alkyl o 1 až 4 atomech uhlíku, hydroxyalkyl o 1 až 4 atomech uhlíku nebo aryl, aralkyl nebo alkylaryl vždy o 6 až 14 atomech uhlíku, popřípadě substituovaný alkylovým zbytkem o 1 až 4 atomech uhlíku nebo atomem halogenu a

n znamená celé číslo 1, 2 nebo 3.

3. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se jako organická kyselina užije kyselina mravenčí, octová, propionová, butanová, mléčná, benzoová, ftalová a naftoová.

4. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se poměr iontů železnatých a železitých udržuje v rozmezí 10 : 90 až 25 : 75.

5. Způsob podle nároku 4, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se poměr iontů železnatých a železitých udržuje na hodnotě 20 : 80.

6. Způsob podle nároku 5, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se peroxid vodíku získá přidáním perkyseliny, soli perkyseliny nebo organického peroxidu do roztoku, v němž se čištění provádí.

7. Způsob podle nároku 6, v y u n a č u j í c í s e t í m , že se jako kyselina užije kyselina perboritá, peroctová, peruhličitá, perbenzoová, persírová, perfosforečná, perjodistá a perftalová.

8. Způsob podle nároku 7, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se užije perkyselina, která je homologní s organickou kyselinou v roztoku.

9. Způsob podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se jako sůl perkyseliny užije peruhličitan sodný nebo perboritan hořečnatý.

10. Způsob podle nároku 6, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se jako organický peroxid užije peroxid močoviny.

11. Způsob podle nároků 1 až 10, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se provádí při teplotě 10 až 90 °C.

12. Produkt čištění kovových materiálů z oceli, zejména z nerezové oceli, v y z n a č u j í c í s e t í m , že běží o roztok , který obsahuje ionty železnaté a železité v poměru 10 : 90 až 40 : 60, dostatečné množství organické kyseliny, neoxidující železo k udržení těchto iontů v roztoku a zdroj peroxidu vodíku pro udržení poměru iontů železnatých a železitých v daném rozmezí v roztoku.

13.Produkt podle nároku 12, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se jako organická kyselina užije kyselina obecného vzorce

$$R - (COOH)_n$$

kde jednotlivé substituenty mají význam, uvedený v nároku 2.

14. Produkt podle nároku 13, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se organická kyselina volí ze skupiny kyselina mravenčí, octová, propionová, butanová, mléčná, benzoová, ftalová a naftoová.

15. Produkt podle nároku 12, v y z n a č u j í c í s e t í m , že jako zdroj peroxidu vodíku obsahuje perkyselinu, sůl perkyseliny nebo organický peroxid.

16. Produkt podle nároku 15, v y z n a č u j í c í s e t í m , že obsahuje zdroj peroxidu vodíku ze skupiny kyselina perboritá, peroctová, perbenzoová, persírová, perfosforečná, perjodistá a perftalová, peruhličitan sodný, perboritan hořečnatý a peroxid močoviny.

Zastupuje:

JUDr. Petr KALENSKÝ
advokát