

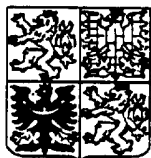
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

281 613

ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **316-91**

(22) Přihlášeno: 08. 02. 91

(30) Právo přednosti:
08. 02. 90 FR 90/9001481

(40) Zveřejněno: 15. 04. 92

(47) Uděleno: 25. 09. 96

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 13. 11. 96

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:
C 23 G 1/08

(73) Majitel patentu:
UGINE, Puteaux, FR;

(72) Původce vynálezu:
Henriet Dominique, Chambourcy, FR;
Paul Didier, Gueugnon, FR;

(54) Název vynálezu:
**Způsob čištění kovových materiálů
z oceli a čisticí prostředek pro provádění
způsobu**

(57) Anotace:
Při způsobu čištění kovových materiálů z oceli, zejména z nerezové, se na tyto materiály působí vodným roztokem, který obsahuje ionty železnaté, železité a organickou kyselinu, neoxidující železo v množství dostatečném pro udržení železnatých a železitých iontů v roztoku v poměru 10 : 90 až 40 : 60 a tento poměr se udržuje přidáváním zdroje peroxidu vodíku. Prostředek pro provádění způsobu sestává z vodného roztoku, obsahujícího železnaté a železité ionty v poměru 10 : 90 až 40 : 60 a kyselinu ze skupiny, kterou tvoří kyselina octová, mravenčí, propionová, máselná, mléčná, benzoová, italová a naftoová v množství dostatečném pro udržení iontů Fe^{2+} a Fe^{3+} v roztoku a ze zdroje peroxidu vodíku pro přidávání do roztoku k udržení poměru železnatých a železitých iontů v určeném rozmezí.

CZ 281 613 B6

Způsob čištění kovových materiálů z oceli a čisticí prostředek pro provádění způsobu

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu čištění kovových materiálů z oceli, zejména nerezové. 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 postup se v případě čištění předmětů z nerezové oceli 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 a teplota lázně se pohybuje v rozmezí 40 až 60 °C.

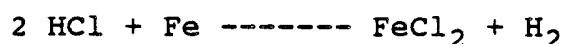
Přítomnost kyseliny dusičné však vede ke vzniku oxidu a di-oxidu dusíku, tedy jedovatých látek a k vylučování solí kyseliny dusičné, například dusičnanů, ba i dusitanů z odpadních materiálů. V případech, kdy k tomu dojde, není podstata problému v dusičnanech, jejich povolené množství je poměrně vysoké, ale v dusitanech, které jsou příčinou tvorby jedovatých nitrosaminů.

Ve francouzském patentovém spisu 2 587 369 se popisuje čištění materiálů z oceli, zejména nerezové s tím, že použitá lázeň obsahuje kyselinu fluorovodíkovou, rozpuštěné železité ionty a vodu. Teplota lázně při použití je 15 až 70 °C. V průběhu postupu se obsah železitých iontů v lázni udržuje vstřikováním nebo cirkulací vzduchu.

Postupy, založené na použití kyseliny fluorovodíkové jsou velmi pracné a také nebezpečné vzhledem k tomu, že zacházení s kyselinou fluorovodíkovou je samo o sobě nebezpečné 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



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 provádět bez nutnosti použití oxidační korozivní kyseliny, například kyseliny chlorovodíkové nebo fluorovodíkové, a to oxidací působením směsi s obsahem iontů $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ při udržování oxidoredukčního potenciálu na stanovené hodnotě, přičemž ionty železnaté a železité se udržují ve vodném roztoku organickou kyselinou, která při svém použití neznamena pro člověka žádné nebezpečí.

Předmětem vynálezu je tedy způsob čištění kovových materiálů z oceli, zejména z nerezové oceli, a postup spočívá v tom, že se na tyto materiály působí vodným roztokem, který obsahuje ionty železnaté a železité a organickou kyselinu, neoxidující železo v množství dostatečném pro udržení železnatých a železitých iontů v roztoku, přičemž tyto 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 převádět zpět, nebo netoxické soli, které jsou snadno využitelné bez jakéhokoli nebezpečí.

Použitou organickou kyselinou je s výhodou sloučenina obecného vzorce



kde

R znamená vodík, alkylovou nebo hydroxyalkylovou skupinu vždy s 1 až 4 atomy uhlíku, nebo arylovou, aralkylovou nebo alkylarylovou skupinu vždy s 6 až 14 atomy 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 a perftalová.

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

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

Vynález se také 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 shora uvedené organické kyseliny a shora uvedené zdroje peroxidu vodíku.

Čištěný výrobek je potom 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 opětovnému 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 elektrodě, například nasycené kalomelové elektrodě nebo na elektrodě, tvoře-

né rtuť a chloridem rtuťným s tím, že 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 přidáváním peroxidu vodíku nebo látky, ze které vzniká.

Podle výhodného provedení postupu podle tohoto vynálezu může být zdrojem peroxidu vodíku, který se uvádí do čisticího roztoku perkyselina, která je homologní s kyselinou v roztoku, a to má výhodu v tom směru, že se nemění původní složení roztoku. Například dvojicí kyselin, a to organické kyseliny a perkyseliny k použití při provádění postupu podle tohoto vynálezu může být kyselina benzoová a perbenzoová nebo ftalová a perftalová.

Dalším způsobem, který umožňuje neměnění složení roztoku, je využití organického oxidačního činidla jako zdroje peroxidu vodíku, například kyseliny peruhličité $H_4(CO_3)_2 \cdot 3H_2O_2$ nebo peroxidu močoviny $CO(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$.

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 postupu podle tohoto vynálezu záleží také v tom, že se oxidační prostředek vytváří in situ, tedy přímo v reakční směsi, aniž by bylo třeba přidávat k roztoku toxické látky nebo látky, znečišťující životní prostředí a také aniž by odpadní roztoky představovaly nebezpečí pro člověka. Také produkt, získaný postupem podle tohoto vynálezu, tj. roztok kyseliny a kapalného nebo pevného oxidačního činidla je možno využít v jakémkoli 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.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1

Plech z austenitické brokované oceli se čistí postupem podle tohoto vynálezu v lázni za těchto podmínek:

koncentrace kyseliny mravenčí	25 %, hmotnostně
koncentrace železa celkem	21,8 g/litr
koncentrace iontů železnatých	2,5 g/litr
koncentrace iontů železitých	19,3 g/litr
poměr Fe^{2+}/Fe^{3+}	0,12
teplota	64 ± 2 °C

trvání v min.	8
redox-potenciál (nas.kal.elektroda).	150 až 300 mV

Redox potenciál byl udržován v uvedeném rozmezí přidáváním peroxidu vodíku.

Ocelový plech byl opláchnut vodou teploty 80 °C.

Příklad 2

Plech z ferritické oceli byl čištěn za dále uvedených podmínek:

koncentrace kyseliny mravenčí	18 %, hmotnostně
koncentrace železa celkem	18,3 g/litr
koncentrace železnatých iontů	5,7 g/litr
koncentrace železitých iontů	9,6 g/litr
poměr $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	0,59
teplota	68 ± 2 °C
trvání v min.	8
redox-potenciál	150 až 320 mV

Redox potenciál byl udržován v uvedeném rozmezí přidáváním peroxidu vodíku.

Ocelový plech byl opláchnut vodou teploty 80 °C.

Příklad 3

Plech z austenitické brokované oceli se čistí postupem podle tohoto vynálezu za dále uvedených podmínek:

koncentrace kyseliny octové	25 %, hmotnostně
koncentrace železa celkem	21,8 g/litr
koncentrace železnatých iontů	2,5 g/litr
koncentrace železitých iontů	19,3 g/litr
poměr $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	0,12
teplota	64 ± 2 °C
trvání	8 min
redox-potenciál (kalomelová nasy.elektroda)	150 až 300 mV

Redox-potenciál byl udržován v uvedeném rozmezí přidáváním kyseliny peroctové.

Ocelový plech byl opláchnut vodou teploty 80 °C.

Příklad 4

Plech z ferritické oceli byl čištěn za dále uvedených podmínek:

koncentrace kyseliny oxalové	18 %, hmotnostně
koncentrace železa celkem	15,3 g/litr
koncentrace železnatých iontů	5,7 g/litr
koncentrace železitých iontů	9,6 g/litr
poměr $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	0,59
teplota	68 ± 2 °C
trvání	8 minut
redox-potenciál (nas.kal.elektroda)	150 až 320 mV

Redox-potenciál byl udržován v uvedeném rozmezí přidáváním peroxidu močoviny.

Ocelový plech byl potom opláchnut vodou teploty 80 °C.

Příklad 5

Plech z austenitické brokované oceli se čistí postupem podle tohoto vynálezu za dále uvedených podmínek:

koncentrace kyseliny mléčné	25 %, hmotnostně
koncentrace železa celkem	21,8 g/litr
koncentrace železnatých iontů	2,5 g/litr
koncentrace železitých iontů	19,3 g/litr
poměr $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	0,13
teplota	64 ± 2 °C
trvání	8 minut
redox-potenciál (nas.kal-elektr.)	150 až 300 mV

Redox-potenciál byl udržován v určených mezích přidáváním kyseliny jodisté.

Ocelový plech byl potom opláchnut vodou teploty 80 °C.

Příklad 6

Plech s ferritické oceli byl čištěn tímto způsobem:

koncentrace kyseliny citronové	18 %, hmotnostně
koncentrace železa celkem	15,3 g/litr
koncentrace železnatých iontů	5,7 g/litr
koncentrace železitých iontů	9,6 g/litr
poměr $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	0,59
teplota	68 ± 2 °C
trvání	8 min
redox-potenciál (nas-kal.elektroda)	150 až 320 mV

Redox-potenciál byl udržován v určených mezích přidáváním kyseliny jodisté.

Potom byl ocelový plech opláchnut vodou teploty 80 °C.

Příklad 7

Plech z ferritické oceli se čistí za dále uvedených podmínek:

koncentrace kyseliny benzoové	18 %, hmotnostně
koncentrace železa celkem	15,3 g/litr
koncentrace železnatých iontů	5,7 g/litr
koncentrace železitých iontů	9,6 g/litr
poměr $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	0,59
teplota	68 ± 2 °C
trvání	8 min
redoc-pot. (nas.kal.elekt.)	150 až 320 mV

Redox.-potenciál byl udržován v určeném rozmezí přidáváním kyseliny perbenzoové.

Ocelový plech byl opláchnut vodou teploty 80 °C.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob čištění kovových materiálů z oceli, zejména nerezové oceli, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se na tyto materiály působí za teploty 10 až 90 °C vodným roztokem, který obsahuje ionty železnaté, železité a organickou kyselinu ze skupiny, kterou tvoří kyselina mravenčí, octová, propionová, máselná, mléčná, benzoová, ftalová a naftoová v množství dostačujícím pro udržení poměru 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 poměr železnatých a železitých iontů udržuje v rozmezí 10 : 90 až 25 : 75.
3. Způsob podle nároku 2, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se poměr železnatých a železitých iontů udržuje v rozmezí 20 : 80.
4. Způsob podle nároku 3, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se peroxid vodíku regeneruje přidáním perkyseliny, soli perkyseliny nebo organického peroxidu do roztoku, v němž se čištění provádí.
5. Způsob podle nároku 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se používá perkyselina ze skupiny, kterou tvoří kyselina perboritá, peroctová, peruhličitá, perbenzoová, persírová, perfosforečná nebo perftalová.

6. Způsob podle nároku 5, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se použije perkyselina, jež je homologní k organické kyselině v roztoku.
7. Způsob podle nároku 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se jako sůl perkyseliny použije peruhličitan sodný nebo perboritan hořečnatý.
8. Způsob podle nároku 4, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se jako organický peroxid použije peroxid močoviny.
9. Čisticí prostředek pro provádění způsobu čištění kovových materiálů z oceli, zejména nerezové, podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m, že sestává z vodného roztoku, obsahujícího železnaté a železité ionty v poměru 10 : 90 až 40 : 60 a kyselinu ze skupiny, kterou tvoří kyselina octová, mravenčí, propionová, máselná, mléčná, benzoová, ftalová a naftoová v množství dostatečném pro udržení iontů Fe^{2+} a Fe^{3+} v roztoku a ze zdroje peroxidu vodíku pro přidávání do roztoku k udržení poměru železnatých a železitých iontů v určeném rozmezí.
10. Čisticí prostředek podle nároku 9, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se jako zdroj peroxidu vodíku používá látka ze skupiny perkyselin, solí perkyselin a organických peroxidů.
11. Čisticí prostředek podle nároku 10, v y z n a č u j í c í s e t í m, že se jako zdroj peroxidu vodíku používá látka ze skupiny, kterou tvoří kyselina perboritá, peroctová, perbenzoová, persírová, perfosforečná, a perftalová, sodná sůl kyseliny peruhličité, hořečnatá sůl kyseliny perborité a peroxid močoviny.

Konec dokumentu
