



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 08.09.1972 (P. 157651)

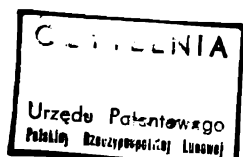
Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 30.05.1973

Opis patentowy opublikowano: 1.03.1977

MKP C23f 11/14

Int. Cl.² C23F 11/14



Twórcy wynalazku: Edward Grochowski, Józef Mieluch, Halina Oranowska, Sławomir Maciak

Uprawniony z patentu: Polska Akademia Nauk, Instytut Chemii Fizycznej, Warszawa (Polska)

Inhibitor korozji kwasowej metali konstrukcyjnych

1

Przedmiotem wynalazku jest inhibitor korozji kwasowej metali konstrukcyjnych, hamujący rozpuszczanie tych metali w kwasie siarkowym i solnym w podwyższonej temperaturze. Inhibitor ten jest przeznaczony do zastosowania przy kwaśnym myciu instalacji przemysłowych, celem ich oczyszczenia od produktów korozji, osadów nieorganicznych (np. kamienia kotłowego) i innych zanieczyszczeń powierzchni metalicznych. Może być on również zastosowany jako dodatek do kąpieli trawiących w wytrawialniach metali.

Charakter osadów i zanieczyszczeń, które muszą być usunięte z powierzchni metali podczas mycia lub wytrawiania jest taki, że konieczne jest stosowanie cyrkulujących roztworów trawiących i myjących w podwyższonej temperaturze. W zależności od rodzaju metali i osadów stosuje się kwas siarkowy o stężeniu do 20%, w temperaturze do 90°C lub kwas solny o stężeniu do 6%, w temperaturze do 50°C.

Różne elementy składowe danego urządzenia lub konstrukcji przemysłowej poddawanej myciu lub wytrawianiu są wykonane często z różnych metali konstrukcyjnych. W związku z tym praktyka przemysłowa wymaga stosowania taniego, łatwo dostępnego inhibitora korozji, który hamuje w jak największym stopniu, jednocześnie rozpuszczanie się jak największej liczby metali konstrukcyjnych w obu wyżej wymienionych, wysoce agresywnych roztworach myjących i trawiących, a równocześnie

2

nie utrudnia rozpuszczania osadów i zanieczyszczeń, które mają być usunięte.

Najczęściej stosowanymi metalami konstrukcyjnymi są: stale węglowe, stale chromowo-niklowe, żeliwo, aluminium i jego stopy oraz miedź i jej stopy. Znane inhibitory korozji kwasowej metali mają ograniczony zakres stosowania do jednego lub kilku metali o podobnych właściwościach oraz do jednego lub kilku środowisk o podobnym charakterze chemicznym. Wymienione wyżej rodzaje metali i środowisk są bardzo różne, a więc trudno jest znaleźć dla nich jeden uniwersalny inhibitor. Szczególnie trudne jest znalezienie inhibitora skutecznie hamującego rozpuszczanie się żeliwa w obu wymienionych kwasach o znacznym stężeniu i w podwyższonej temperaturze.

Według australijskiego opisu patentowego nr 215824 z dnia 14.11.1957 r. inhibitorem korozji stali, żeliwa, aluminium i cynku może być jedna z następujących mieszanin:

- a) anilina+aldehydy,
- b) chinolina+aldehydy,
- c) nikotyna+aldehydy,
- d) chinina+aldehydy.

Jako aldehydy stosowane są według tego rozwiązania aldehyd benzoowy, furfural lub aldehyd α -naftoesowy.

Za wyjątkiem mieszaniny: anilina+aldehydy, która jest najmniej skutecznym inhibitorem, pozostałe mieszaniny są stosunkowo drogie, a poza

tym brak jest danych na temat ich skuteczności ochronnej względem stali chromowo-niklowych oraz miedzi i jej stopów.

Według opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki Północnej nr 2963439 z 6.12.60 r. inhibitorem korozji stali, żeliwa, miedzi i brązów w kwasach siarkowym i solnym może być mieszanina siarczku dwu-propargilowego z kwasem merkaptopropionowym lub z siarczkiem żelazawym lub też roztwór siarczku dwupropargilowego nasyceny siarkowodorem. Brak jest danych o skuteczności ochronnej tej mieszaniny względem stali chromowo-niklowych oraz aluminium i jego stopów.

Według polskiego opisu patentowego nr 61535 znany jest sposób ochrony stali przed korozją w środowiskach kwasowych, który przewiduje stosowanie jako inhibitora korozji produkt kondensacji mieszaniny kwasów tłuszczowych syntetycznych o długości łańcucha $C_{10}-C_{20}$ otrzymanych w procesie katalicznego utleniania parafiny za pomocą powietrza wobec nadmanganianu potasowego i pochodzących z frakcji mydlarskiej laurylowej lub stearynowej, z N-2(-hydroksyetylo)-etyleno-dwuaminą przy zachowaniu stosunku molowym reagenta kwasowego do aminy 1:1 do 1:5 prowadzonej w 55—70% wym roztworze ksylenu i/lub toluenu do momentu gdy oddestyluje 1,8—1,9 mola wody reakcyjnej na mol zastosowanych kwasów tłuszczowych.

Inhibitor ten jest skuteczny wobec stali w produktach naftowych a także w środowiskach rozcieńczonych kwasów siarkowego i solnego. Natomiast wykazuje małą skuteczność dla żeliwa i metali kolorowych.

Stwierdzono, że skutecznym i uniwersalnym inhibitorem korozji kwasowej metali jest inhibitor, które składa się ze znanego produktu kondensacji według patentu polskiego nr 61535 oraz sulfotlenku dwubenzylu, merkaptobenzotiazolu i kalafonii modyfikowanej urotropiną przy zachowaniu stosunku molowego kolejno wymienionych składników 5:1:1:5.

Sulfotlenek dwubenzylu jest znany jako dobry inhibitor stali węglowych w kwasie siarkowym, ale wykazuje mniejszą skuteczność ochronną w kwasie solnym i nie chroni żeliwa i metali kolorowych w tych kwasach. Merkaptobenzotiazol, stosowany oddzielnie, jest znany jako inhibitor stali i miedzi w roztworach wodnych obojętnych i słabo kwaśnych. Nie chroni jednak żeliwa i nie jest inhibitorem w bardziej stężonym kwasie solnym i siarkowym.

Kalafonia modyfikowana utropiną nie jest dotychczas znana jako inhibitor korozji w środowiskach wodnych. Składnik ten inhibitora stanowi produkt reakcji kalafonii z urotropiną prowadzonej w rozpuszczalnikach organicznych, zwłaszcza w ksylenie w temperaturze wrzenia, przy zachowaniu stosunku kalafonii do urotropiny od 1:2 do 2:1.

Badanie skuteczności inhibitora według wynalazku prowadzono w ten sposób, że próbki badanych metali w postaci płytek prostokątnych zawieszano w zlewkach napełnianych danym kwasem i umieszczanych w termostacie. Czas trwania próby

w zależności od szybkości rozpuszczania się metalu, wynosił od kilku minut (metale czarne w środowisku bez inhibitora) do godzin kilku (w przypadku środowisk z dodatkiem inhibitora). W przypadku każdego metalu i środowiska dokonywano najpierw pomiarów szybkości rozpuszczania bez dodatku inhibitora, K_0 wyrażonej w $\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{godz.}$

Następnie w tych samych warunkach powtarzano pomiar po dodaniu do kwasu odpowiedniej ilości alkoholowego lub acetonowego roztworu mieszaniny inhibicyjnej. Oznaczono w ten sposób szybkość rozpuszczania danego metalu w środowisku z inhibitorem, K_1 ($\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{godz.}$) w funkcji stężenia inhibitora. Badana mieszanina inhibicyjna, szczególnie w przypadku jej wyższego stężenia w wodnym roztworze kwasu jest trudno rozpuszczalna. Dodawano ją więc do środowiska korozyjnego w postaci roztworu w alkoholu metylowym lub w acetonie i silnie mieszało uzyskując trwałą emulsję inhibitora w kwasie.

Skuteczność ochronną w procentach obliczono następująco:

$$S\% = \frac{K_0 - K_1}{K_0} \cdot 100\%$$

gdzie: K_0 — szybkość korozji w roztworze kwasu bez inhibitora,

K_1 — szybkość korozji w roztworze kwasu z inhibitorem.

W trakcie badań stwierdzono również, że mieszanina wg wynalazku zapobiega także kruchości wodorowej pojawiającej się podczas wytrawiania stali w nieinhibitowanym kwasie siarkowym lub solnym, na ten temat brak jest informacji dotyczących inhibitorów proponowanych w wyżej cytowanych patentach.

Poniższe przykłady bliżej objaśniają wynalazek nie ograniczając jego zakresu.

Przykład I: Sporządzono mieszaninę inhibitora o składzie: 50 g produktu kondensacji według patentu 61535, 10 g sulfotlenku dwubenzylu w postaci produktu handlowego Tardiol D, 10 g merkaptobenzotiazolu, 50 g produktu kondensacji kalafonii z urotropiną. Mieszaninę rozpuszczono w 2,4 kg alkoholu metylowego uzyskując 5%-owy roztwór inhibitora. Próbki metali takich jak stal węglowa, żeliwo, stal nierdzewna, aluminium, miedź i mosiądz, w postaci prostokątnych płytek na specjalnych zawieszaniach umieszczono w zlewkach zawierających 400 cm^3 20% kwasu siarkowego lub 6% kwasu solnego z dodatkiem inhibitora. Celem uzyskania różnych stężeń inhibitora w roztworach kwasu dodawano różne objętości sporządzonego uprzednio 5%-owego roztworu alkoholowego:

Zlewki z próbkami metali zanurzonymi w roztworach kwasów o różnym stężeniu inhibitora według wynalazku umieszczano w termostatach, przy czym zlewki z kwasem siarkowym w termostacie o temperaturze 90°C a z kwasem solnym w termostacie o temperaturze 50°C.

Próby kontrolne tj. bez dodatku inhibitora również znajdowały się w termostatach. Prowadzono proces korozyjny w ciągu różnych okresów czasu

Objętość 5% roztworu alkoholowego	2 ml	6 ml	9,5 ml	19 ml	bez dodatku inhibitora
Uzyskane stężenie inhibitora	240 mg/l	720 mg/l	1200 mg/l	2400 mg/l	0 mg/l

od kilka minut bez inhibitora do kilku godzin z inhibitorem. Następnie próbki metali wyjmowano zmywano osad korozyjny za pomocą rozcieńczonego kwasu siarkowego z tiomocznikiem, płukano w wodzie destylowanej, suszono bibułą filtracyjną i ważono. Średnie wyniki uzyskane w tych próbach podano w tablicy 1.

Z przedstawionych w tablicy 1 danych wynika, że wszystkie badane metale, za wyjątkiem aluminium znacznie szybciej rozpuszczają się w 20% H_2SO_4 w $90^\circ C$, niż w 6% HCl w $50^\circ C$. W przypadku konstrukcji zbudowanych jedynie na stali węglowej i stali chromowo-niklowej oraz miedzi i mosiądzu w kwasie siarkowym występują większe szybkości rozpuszczania, ale równocześnie uzyskuje się znacznie większą skuteczność ochronną niż w kwasie solnym. W rezultacie ostateczne bezwzględne szybkości korozji w obu tych środowiskach po dodaniu inhibitorów są w przybliżeniu jednakowe, przy czym w przypadku wyłącznie stali węglowej lub chromowo-niklowej dla uzyskania skutecznej ochrony wystarczą małe dodatki inhibitora (250 mg/litr), a jeżeli w konstrukcji występują jednocześnie elementy miedziane lub mosiężne, należy dać wysokie stężenie inhibitora (około 2500 mg/l). Jeżeli konstrukcja zawiera elementy

kowego i solnego z dodatkiem 1200 mg/l inhibitora, identycznie jak w przykładzie I.

Do zlewek dodano zważone ilości sproszkowanych osadów tlenkowych — produktów korozji żelaza oraz węglanowo-krzemowych osadów w postaci sproszkowanego kamienia kotłowego. Trawiono wymienione osady w sposób analogiczny do podanego w przykładzie I. Po zakończeniu procesu pozostały osad przemyto wodą destylowaną, suszono w suszarce w temperaturze $105^\circ C$ i ważono.

Tablica 2 podaje procentową ilość osadu, w stosunku do ilości wyjściowej, jaka uległa rozpuszczaniu w obu środowiskach bez inhibitora i z inhibitorem według wynalazku w ciągu dwóch godzin rozpuszczania.

Z danych tablicy 2 wynika, że w kwasie solnym inhibitor nie wpływa ujemnie na rozpuszczanie obu rodzajów osadów, natomiast w kwasie siarkowym obniża znacznie szybkość rozpuszczania osadów tlenkowych, a tylko bardzo mało zmniejsza szybkość rozpuszczania kamienia kotłowego.

Zastrzeżenia patentowe

1. Inhibitor korozji kwasowej metali konstrukcyjnych, zawierający znany jako inhibitor pro-

Tablica 1

Środowisko		20% H_2SO_4 $t = 90^\circ C$						6% HCl $t = 50^\circ C$					
Rodzaj metalu		stal węglowa	żeliwo	stal nierdzewna	aluminium	miedź	mosiądz	stal węglowa	żeliwo	stal nierdzewna	aluminium	miedź	mosiądz
K _o w środowisku nieinhibowanym mg/dcm ² · godz.		3072	11040	4237	297	19,2	6,6	274	7815	40,3	1002	8,7	6,0
Procentowy efekt ochrony S% dla różnych stężeń inhibitora w mg/l.	240	96	30	99	17	—	—	96	51	82	84	—	—
	720	99	56	99	26	—	—	96	85	89	97	—	—
	1200	99	78	99	32	96	82	96	94	92	97	64	53
	2400	99	98	99	43	100	89	96	99	95	99	83	50

Tablica 2

Rodzaj osadu	6% HCl w $50^\circ C$		20% H_2SO_4 w $90^\circ C$	
	bez inhibitora	z inhibitorem	bez inhibitora	z inhibitorem
osady tlenkowe	28%	28%	87%	33%
kamień kotłowy	94%	94%	78%	70%

żeliwne lub aluminiowe lepiej jest prowadzić mycie lub trawienie w kwasie solnym, a nie w kwasie siarkowym, a stężenie inhibitora musi być wysokie (około 2000 mg/litr).

Przykład II. Sporządzono roztwór kwasu siar-

dukt kondensacji mieszaniny kwasów tłuszczowych syntetycznych o długości łańcucha C_{10} — C_{20} , otrzymanych w procesie katalitycznego utleniania parafiny za pomocą powietrza wobec nadmanganianu potasowego i pochodzących z frakcji my-

dlarskiej, laurylowej lub stearynowej, z N-(2-hydroksyetylo)-etylenodwuaminą przy zachowaniu stosunku molowego regenta kwasowego do aminy 1:1 do 1,5 prowadzonej w 55—70%-wym roztworze ksylenu i/lub toluenu do momentu gdy oddestyluje 1,8—1,9 mola wody reakcyjnej na mol zastosowanych kwasów tłuszczowych, **znamienny tym**, że zawiera dodatek sulfotlenku benzylu, merkaptobenzotiazolu i kalafonii modyfikowanej urotropi-

ną, przy zachowaniu stosunku wagowego kolejno wymienionych składników 1:1:5 na 5 części produktu kondensacji.

5 2. Inhibitor według zastrz. 1 **znamienny tym**, że zawiera kalafonię modyfikowaną urotropiną w wyniku reakcji prowadzonej w temperaturze wrzenia, w rozpuszczalnikach organicznych, zwłaszcza w ksylenie przy zachowaniu stosunku molowego kalafonii do urotropiny 1:2 do 2:1.