

(19) **DANMARK**



(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) **150159 B**



DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(21) Patentansøgning nr.: 5365/77

(51) Int.Cl.4: **C 23 F 11/167**

(22) Indleveringsdag: 02 dec 1977

(41) Alm. tilgængelig: 24 jun 1978

(44) Fremlagt: 22 dec 1986

(86) International ansøgning nr.: –

(30) Prioritet: 23 dec 1976 DE 2658475

(71) Ansøger: ***HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; Duesseldorf, DE.**

(72) Opfinder: **Rolf *Scharf; DE, Hans-Joachim *Schluessler; DE, Friedrich *Staschkiewicz; DE.**

(74) Fuldmægtig: **Firmaet Chas. Hude**

(54) **Anvendelse af**
2-phosphonobutan-1,2,4-tricarboxylsyre til
forhindring eller nedsættelse af angreb på alumi-
nium i alkaliske, vandige opløsninger

Den foreliggende opfindelse angår anvendelse af 2-phosphonbutan-1,2,4-tricarboxylsyre og dens vandopløselige salte til forhindring eller nedsættelse af angreb på aluminium i stærkt alkaliske, vandige opløsninger.

5

Det er kendt til inhiberingen af aluminium i alkaliske opløsninger at anvende oxidationsmidler, som f.eks. permanganat og kromater. Disse oxidationsmidlers virkningsgrad er dog ringe, således at der skal anvendes forholdsvis store mængder. Af arbejdsfysiologiske og spildevandstekniske grunde kan kromater i dag praktisk taget ikke længere anvendes. Anvendelsen af vandglas som inhibitor for aluminium i alkaliske opløsninger kendes ligeledes. Der opnås gode resultater hermed, når vandglas anvendes i tilsvarende store mængder.

10

15

Det har dog vist sig, at den nødvendige høje vandglastilsætning til alkaliske opløsninger ofte fører til uacceptable led-sagende omstændigheder. På dele, der er behandlet med opløsningerne, optræder således f.eks. skorpedannelser og belægninger, specielt når disse dele bliver efterbehandlet med syre for at fjerne alkalioverskud. Disse skorpedannelser og belægninger angribes ikke af normale afkalkningsopløsninger. Fjernelsen sker praktisk taget kun med flussyre og er derfor omstændelig og ikke problemløs.

20

25

Det er også kendt fra DE-offentliggørelsesskrift nr. 20 22 777 at anvende 1-aminoalkan-1,1-diphosphonsyrer som inhibitor for aluminium i alkaliske opløsninger. Herved kan der opnås gode resultater. Af spildevandstekniske grunde er det dog ønskeligt at anvende forbindelser, hvis indhold af fosfor og nitrogen er så ringe som muligt. I forhold til disse phosphonsyrer udmærker 2-phosphonobutan-1,2,4-tricarboxylsyren sig ved et forholdsvis ringe fosforindhold. Desuden indeholder den intet nitrogen.

30

35

DE-offentliggørelsesskrift nr. 22 25 645 angår en fremgangsmåde til forhindring af korrosion og stenaflejring i vandførende systemer, især kølevandskredsløb, hvorved 2-phosphonobutan-1,2,4-tricarboxylsyren finder anvendelse som korrosions-

inhibitor. Som konstruktionsmateriale til sådanne vandkreds-
løbsbeholdere kommer foruden stål og kobber blandt andet alu-
minium på tale. Korrosionen i sådanne kølevandssystemer kan i
det væsentlige føres tilbage til indvirkningen af i vand op-
5 løst oxygen og CO_2 , hvorved dette kølevands pH-værdi svinger
omkring neutralpunktet og maksimalt er indtil 8,4. Ud over den
ovenfor nævnte phosphonobutantricarboxylsyre kommer her yder-
ligere andre, strukturelt lignende phosphonocarboxylsyrer på
tale som korrosionsinhibitor, som udviser en lige så god virk-
10 ning.

Læren fra dette offentliggørelsesskrift kan dog ikke uden vi-
dere overføres til den i nærværende patentansøgning stillede
opgave, da den korrosive indflydelse af sådanne vandige sy-
15 stemer ikke kan sammenlignes med bejdseangreb af alkaliske
opløsninger på aluminium. I denne forbindelse skal der henvis-
es til de efterfølgende sammenligningsforsøg.

Opgaven med den foreliggende patentansøgning er i modsætning
hertil på den ene side virksomt at hæmme alkaliske opløsning-
20 ers angreb på aluminium og at kontrollere beskadigelsen af
aluminium i alkaliske opløsninger, hvorved der på den anden
side som inhibitorer skal anvendes sådanne forbindelser, hvis
phosphor- og nitrogenindhold er så lille som muligt.

25 I overensstemmelse med denne stillede opgave angår den fore-
liggende patentansøgning anvendelsen af 2-phosphonobutan-1,2,4-
tricarboxylsyre og dens vandopløselige salte til forhindring
eller nedsættelse af angreb på aluminium i stærkt alkaliske
vandige opløsninger.

30 2-phosphono-butan-1,2,4-tricarboxylsyre eller vandopløselige
salte heraf indtager åbenbart en særstilling med hensyn til
inhibering, thi med lignende forbindelser, f.eks. α -phosphono-
propionsyre eller 1,2-disphosphonoethan-1,2-dicarboxylsyredi-
35 hydrat fås væsentligt ringere resultater.

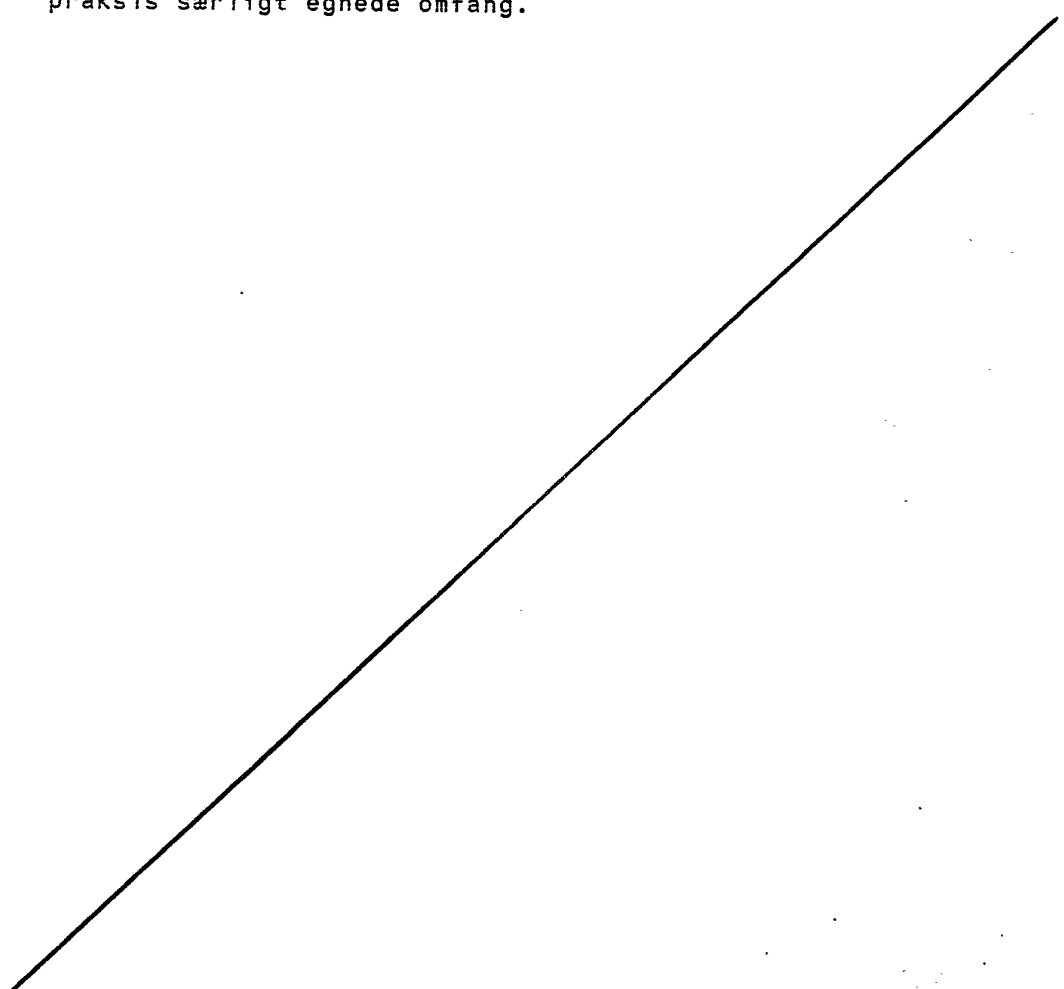
2-phosphono-butan-1,2,4-tricarboxylsyre er specielt virksom
ved relativ ringe inhibitorkoncentration. Følgelig sættes der

til de alkaliske opløsninger mængder på 0,05 - 0,4 g/l, fortrinsvis 0,08 - 0,2 g/l. Anvendes i stedet herfor ligeså store mængder alkalisilikat, er inhiberingen fuldstændig utilstrækkelig.

5

De beskrevne inhibitorer er fremragende virksomme i alkalicarbonat opløsninger, såsom specielt sodaopløsninger, og besidder en ret god virkning også i opløsninger som indeholder natrium- eller kaliumhydroxid. Ved anvendelsen af de beskrevne inhibitorer opnås, at alkaliopløsningers angreb på aluminium bliver langsommere, og dermed en styret materialefjernelse, i det til praksis særligt egnede omfang.

10



Samtidig undgås dannelsen af belægninger og skorpedannelser, som ved de hidtil anvendte alkalisilikatinhibitorer har ført til vanskeligheder. Der er allerede én gang blevet refereret til de spildevandstekniske fordele.

Eksempel

Der fremstilledes opløsninger, som hver indeholder 10 g/l vandfrit natriumcarbonat eller natriumhydroxid eller kaliumhydroxid, og som indeholder de i tabellen anførte mængder af 2-phosphono-butan-1,2,4-tricarboxylsyre. 1 dm² store affedtede og afvejede plader af 99,7%ig aluminium med en tykkelse på 1 mm blev ved 50°C i 60 min. udsat for indvirkning af disse opløsninger. Derpå blev pladerne skyllet, tørret og vejjet for at bestemme skaden på aluminiumet.

Til sammenligning blev aluminiumplader under de samme betingelser behandlet med opløsninger, som foruden 10 g/l vandfri natriumcarbonat og natriumhydroxid eller kaliumhydroxid indeholdt

- a) ingen inhibitor,
- b) α -phosphonopropionsyre,
- c) hydroxypropandiphosphonsyre,
- d) 1,2-diphosphonoethan-1,2-dicarboxylsyredihydrat

i de til enhver tid anførte mængder (spalte 1).

De opnåede resultater er anført i tabellerne 1-3.

Den i spalte 2 anførte beskyttelsesværdi S er beregnet ved hjælp af formlen

$$S \% = \left(1 - \frac{\text{fjernet materiale med inhibitor}}{\text{fjernet materiale uden inhibitor}} \right) \cdot 100$$

For at opnå en beskyttelsesværdi på 98-100% ved en natriumcarbonat koncentration på 10 g/l med natriumsilikat må der iøvrig foreligge en inhibitorkoncentration fra 400 - 500 mg/l. Ved natriumhydroxid er mængder fra 11 - 12 g/l og ved kaliumhydroxid 9 - 10 g/l nødvendige.

Tabel 1
Korrosion af aluminium i natriumcarbonatopløsning (10 g/l) ved 50°C

	Inhibitor	Mængde i mg/l	Beskyttelsesvær- di [%]
a)	uden	0	0
b)	α -phosphonopropionsyre	100	8
		150	13
		300	35
c)	hydroxypropandiphosphonsyre	100	93
		150	95
		300	92
d)	1,2-diphosphonoethan-1,2- dicarboxylsyre-dihydrat	100	54
		150	62
		300	62
e)	phosphonorsyre	100	27
f)	α -methylphosphonorsyre	150	35
		300	60
		100	49
g)	β -phosphono-pentan-1,3,5- tricarboxylsyre	150	54
		300	77
		100	26
		150	31
		300	43

Tabel 1 (fortsat)
Korrosion af aluminium i natriumcarbonatopløsning (10 g/l) ved 50°C

Inhibitor	Mængde i mg/l	Beskyttelsesvar- di [s] %
2-phosphono-butan-1,2,4- tricarboxylsyre	80	100
	100	100
	150	100
	300	100

Tabel 2

Korrosion af aluminium af natriumhydroxidopløsning (10 g/l) ved 50°C

	Inhibitor	Mængde i mg/l	Beskyttelsesværdi [%]
a)	uden	0	0
b)	α -phosphonopropionsyre	100 150 300	34 47 69
c)	hydroxypropandiphosphonsyre	100 150 300	15 85 89
d)	1,2-diphosphonoethan-1,2-dicarboxylsyre-dihydrat	100 150 300	14 26 35
	2-phosphonobutan-1,2,4-tricarboxylsyre	100 150 300	98 98 99

Tabel 3

Korrosion af aluminium i KOH-opløsning (10 g/l) ved 50°C

	Inhibitor	Mængde i mg/l	Beskyttelsesvær- di [%]
a)	uden	0	0
b)	α -phosphonopropionsyre	100	41
		150	48
		300	71
c)	hydroxypropandiphosphonsyre	100	71
		150	78
		300	87
d)	1,2-diphosphonethan-1,2-dicarboxyl=	100	35
		150	53
		300	42
	2-phosphono-butan-1,2,4-tricarboxyl=	100	98
	syre	150	99
		300	99

Sammenligningsforsøg.

5 Sammenligningsforsøgene blev gennemført analogt med de almene angivelser i det foreliggende eksempel. Herved blev aluminium-plader under de samme betingelser behandlet med alkaliske opløsninger, som indeholdt

10 10 g/l natriumcarbonat - tabel 4,
10 g/l natriumhydroxid - tabel 5,
10 g/l kaliumhydroxid - tabel 6,
10 samt

e) fosphonoravsyre
f) α -methylfosphonoravsyre,
15 i de der anførte mængder.

Med de under e) og f) anførte fosphonocarboxylsyrer drejer det sig om sådanne, som ifølge DE-offentliggørelsesskrift nr. 22 25 645 over for vandige systemer gav en tilsvarende god
20 korrosionsinhiberende virkning som 2-phosfonobutan-1,2,4-tricarboxylsyre.

Beskyttelsesværdien S for disse fosphonocarboxylsyrer for aluminium overfor de ovennævnte alkaliske opløsninger er anført i den sidste spalte i hver af de efterfølgende tabeller
25 4, 5 og 6.

Beskyttelsesværdien S for 2-phosfonobutan-1,2,4-tricarboxylsyre - svarende til angivelserne i tabellerne 1, 2 og 3 - er her endnu engang anført til sammenligning.
30

En sammenligning mellem disse beskyttelsesværdier viser, at de under e) og f) anførte fosphonocarboxylsyrer på ingen måde udviser en god hæmmende virkning med hensyn til sådanne alkaliske opløsningers angreb på aluminium eller med henblik på
35 nedsættelsen af angreb på aluminium i sådanne alkaliske opløsninger. Med 2-phosfonobutan-1,2,4-tricarboxylsyre opnåedes væsentligt bedre beskyttelsesværdier.

Tabel 4.

Korrosion af aluminium i natriumcarbonatopløsning (10 g/l) ved 50°C.

5	Inhibitor	Mængde i mg/l	Beskyttelses- værdi S %
	e) fosfonoravsyre	100	27
		150	35
10		300	60
	f) α -methylfosfonoravsyre	100	49
		150	54
		300	77
15	2-phosfonobutan-1,2,4-tri- carboxylsyre	100	100
		150	100
		300	100.

20

Tabel 5.

Korrosion af aluminium i natriumhydroxidopløsning (10 g/l) ved 50°C.

25	Inhibitor	Mængde i mg/l	Beskyttelses- værdi S %
	e) fosfonoravsyre	100	31
		150	68
30		300	73
	f) α -methylfosfonoravsyre	100	77
		150	77
		300	72
35	2-phosfonobutan-1,2,4-tri- carboxylsyre	100	98
		150	98
		300	99.

Tabel 6.

Korrosion af aluminium i kaliumhydroxidopløsning (10 g/l) ved 50°C.

5	Inhibitor	Mængde i mg/l	Beskyttelses- værdi S %
	e) fosfonoravsyre	100	77
		150	81
10		300	76
	f) α -methylfosfonoravsyre	100	79
		150	78
		300	64
15	2-phosphonobutan-1,2,4-tri- carboxylsyre	100	98
		150	99
		300	99.
20			

P a t e n t k r a v .

- 25
1. Anvendelse af 2-phosphonobutan-1,2,4-tricarboxylsyre og dens vandopløselige salte til forhindring eller nedsættelse af angreb på aluminium i stærkt alkaliske, vandige opløsninger.
- 30
2. Anvendelse ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at de alkaliske opløsninger indeholder en tilsætning på 0,05 - 0,4 g/l, fortrinsvis 0,08 - 0,2 g/l af phosphonsyren.

Fremdragne publikationer:

DE offentliggørelsesskrifter nr. 2225645, 2333353.