



3 02 879

AGO

MEMORIA DESCRIPTIVA
de una Patente de Invención a nombre de:
BORG HOLDING A.G., de nacionalidad suiza
domiciliada en ZUG, Gubelstr. 5 (Suiza)
por: "PROCEDIMIENTO DE DECAPADO DE ESTRUC-
TURAS METALICAS, PARTICULARMENTE INSTALA-
CIONES TERMICAS".

-----:---:-----:---:-----

Es sabido que se necesita decapar los aceros, por ejemplo después de la instalación de canalizaciones de calderas y de otros aparatos. En consecuencia, las estructuras y conjuntos metálicos, antes de su puesta en servicio, son casi siempre despojados de contaminantes grasos y capas de óxidos que se encuentran en su superficie:

5.

La eliminación de las materias grasas y de los óxidos por vía química se obtiene generalmente utilizando un tratamiento alcalino seguido de un tratamiento con ácidos minerales fuertes con inhibidores de corrosión.

10. La utilización de los ácidos inhibidos presenta serios peligros de corrosión. Se sabe en particular que los inhibidores son muy sensibles a las temperaturas, lo que hace preciso su control



riguroso, así como el de los agentes oxidantes. De ello se desprende que, en actividad, si hay agentes oxidantes, en los contaminantes de superficie, el inhibidor corre el riesgo de ser destruido y puede tener lugar una corrosión importante. Por otra parte, resulta difícil inhibir los lugares donde existen tensiones internas, así como las zonas de unión entre dos diferentes metales.

Después del decapado, es necesario recurrir a enjuagues abundantes que provocan precipitaciones del hierro disuelto en las superficies. Antes de llevar a cabo una pasivación definitiva, se necesita por tanto una fase suplementaria, generalmente llamada desoxidación. Aún cuando tal desoxidación sea fácil de realizar, exige tanto tiempo como el decapado.

Se ha ensayado ya utilizar en lugar de los ácidos minerales, ácidos orgánicos oxycarbónicos que poseen poderes aisladores, así como poderes acidicos. Así resulta posible evitar los graves riesgos de corrosión ligados a la utilización de los ácidos minerales; pero jamás se ha podido evitar durante el decapado la formación de hidróxidos de hierro que cubren las superficies. Se tiene así una capa negruzca, más o menos espesa, que es muy difícil, de eliminar y que particularmente no puede serlo por medio de simple enjuague.

También se ha tratado de utilizar agentes aisladores a base de ácidos aminocarbónicos, por ejemplo las sales del ácido amino tetra acético (EDTA) o nitrilo tri-acético (NTA). Este método posee la ventaja suplementaria de que es posible ejecutarlo en un medio alcalino. No obstante, se ha comprobado que el tratamiento con esta solución, lo mismo que con los ácidos oxycarbónicos mencionados anteriormente, deja sobre el metal una capa negruzca que no puede ser retirada mediante un simple enjuague.



Los problemas mencionados parecen estar relacionados con el hecho de que los depósitos a eliminar durante un decapado contienen los óxidos de los metales que pueden existir en diversas fases de diferentes cargas. En particular, los óxidos de hierro, particularmente el magnetit Fe_3O_4 se compone de hierro férrico y hierro ferroso, formando en la solución, durante el decapado, iones férricos y ferrosos. Para evitar la formación de hidróxidos de hierro, es necesario separar iones férricos así como iones ferrosos. Resulta, no obstante muy difícil encontrar un agente "secuestrador" que sea específico no solamente en cuanto a los iones férricos sino incluso a los iones ferrosos, cuya explicación debe desprenderse del hecho de que siempre se encuentra esta capa negruzca.

Este problema es bien conocido desde hace años, pero jamás se ha conseguido hallar una solución satisfactoria. Un tratamiento con un "secuestrante" específico en cuanto a los iones ferrosos, seguido de un tratamiento con un "secuestrante" específico para los iones férricos, no evita el que se forme esta capa negruzca. Incluso una mezcla de los dos "secuestrantes" específicos de los iones férricos y ferrosos no proporciona resultados satisfactorios. Después de numerosas investigaciones hemos descubierto que es posible una eliminación completa mediante el empleo de diversos procedimientos que se describen a continuación.

El presente invento pone, por tanto, remedio a estos inconvenientes, es decir, a los riesgos de corrosión y a la capa negruzca, y crea un nuevo procedimiento de decapado de estructuras de acero ordinario, caracterizado por el hecho de que se tratan las superficies con una solución acuosa que contiene una mezcla de dos o varios agentes "secuestrantes", obtenida a partir de ácido orgánico, la cual resulta específica tanto para los iones férricos como para los iones



ferrosos, tratamiento que se comienza a un valor pH inferior a 9, cuyo valor aumenta, en el curso de dicho tratamiento, por lo menos a 9, aumentándose al baño del tratamiento, hacia el final del procedimiento un agente oxidante.

5. La capa negruzca mencionada anteriormente resulta considerablemente disminuida debido al hecho de que muy pocos hidróxidos de hierro pueden tomar origen en el curso del decapado. Al final de éste, se añade una solución de base que sube su pH a un valor entre 9 y 10 y se añade un oxidante que reacciona con la capa delgada negra restante y la elimina por completo.

La solución contiene especialmente una sal de un ácido oxicarbonónico, como por ejemplo el ácido cítrico o el ácido tartárico y una sal de un ácido aminocarbonónico, como por ejemplo E.D.T.A. o N.T.A. También puede añadirse un inhibidor y un agente humectante.

15. La concentración de la sal del ácido oxicarbonónico es de 2 a 5% y la del ácido aminocarbonónico de 1 a 5%. El valor pH de la solución puede ser fijado en el curso del decapado entre 7 y 9 por ejemplo o bien entre $3\frac{1}{2}$ y $4\frac{1}{2}$ según la gravedad de los contaminantes a disolver.

20. La temperatura de la solución durante el decapado deberá permanecer superior a 80°C. Se han obtenido por ejemplo muy buenos resultados operando a una temperatura de 85°C. Por otra parte, cuando las circunstancias lo permiten, puede operarse con temperaturas que van hasta los 120°C o incluso 140°C. Especialmente en el caso de calderas esta forma de proceder permite obtener una circulación natural que favorece un buen resultado de decapado sin necesidad de utilizar un material importante.

25. El tiempo de contacto entre la solución y los aceros a decapar está fijado por la obtención de una concentración sensiblemente



302879

constante de hierro. Generalmente, un tiempo entre 10 y 15 horas es suficiente. Una vez se obtiene la concentración de hierro sensible-

mente constante, el valor pH es ajustado entre 9 y 10 mediante adición de una base nitrogenada o sódica. Cuando el depósito a eliminar contiene cobre puro u óxido de cobre, la base a utilizar será en este caso obligatoriamente nitrogenada. Se añade entonces un oxidante como por ejemplo nitrito de sosa, persulfato de sosa, bromato de sosa o hipoclorito.

La pasivación de la superficie se realiza facilmente si el valor pH sobrepasa 10. Resulta, por tanto, necesario completar la solución mediante la adición de una cantidad de la misma base que ya ha sido utilizada para llevar el valor pH a 12. Es sabido que el agente oxidante a este valor pH confiere a la superficie del metal una pasividad relativamente constante.

15. EJEMPLO. 1

Tratamiento de decapado de un cambiador de calor agua /CO₂

El sistema de decapar se llena de agua desmineralizada calentada a 85° C y la inyección de los productos de decapado se realiza en el orden siguiente:

- 20. - sal hidroxilaminada del EDTA : 2,5%
- amoniaco a 25% : 4,5%
- ácido cítrico monohidratado : 4 %

Esta mezcla, una vez homogeneada, proporciona un valor pH comprendido entre 6,5 y 7.



La temperatura se mantiene constantemente a 85° C durante todo el decapado. Este último se considera terminado cuando la cantidad del hierro en solución corresponde a un grado de ataque del orden de 18 micrones.

- 5. Cuando se alcanza este grado el valor pH es subido a 9. Se ha inyectado 1,5 % de nitrito de sosa. La circulación de la solución así completada dura dos horas.

Después de la descarga o vaciamiento se realizan enjuagues alcalinos.

10. EJEMPLO 2

Tratamiento de decapado de una caldera nueva.

Después de haber calentado el agua a 85° C, se inyectan los productos en el siguiente orden:

- 15. - sal hidróxileminada del EDTA : 2 %
- amoniaco : 3,5 %
- ácido cítrico : 3 %

El valor pH es de 6,5 al comienzo. Se estabiliza a 7% durante todo el tiempo de decapado. Este dura aproximadamente 15 horas.

- 20. Se ajusta el valor pH: a 9 y se añade 1,5 % de nitrito de sodio. Después de dos horas de circulación, el valor pH es subido a 11 para completar la pasivación de las superficies.

El enjuague se efectúa inmediatamente después del vaciado o descarga. Los trabajos de puesta en forma de la caldera son efectuados entre el vaciado o descarga y los enjuagues, con anterioridad a la formación de la magnetita.

- 25. El enjuague se efectúa inmediatamente después del vaciado o descarga. Los trabajos de puesta en forma de la caldera son efectuados entre el vaciado o descarga y los enjuagues, con anterioridad a la formación de la magnetita.

EJEMPLO 3

Tratamiento de decapado de una caldera ya en servicio.

302879 -6 AGO.



La inyección de los productos de decapado se efectúa, en agua caliente a 85° C, en el orden siguiente:

- trietanolamina : 2 %
- E.D.T.A. : 1,4 %
- 5. - ácido cítrico : 4 %

El valor pH de esta solución es de 4 aproximadamente.

Se inyecta un inhibidor de corrosión a razón de 0,01 %.

Después de 10 horas a 85° C, la curva de disolución del hierro presenta una nivelación. Se mantiene la circulación después de esta nivelación durante dos horas.

Se añade entonces 4,5 % de amoníaco a 25 % y se deja disminuir la temperatura. Una vez se obtiene el valor pH 9, se inyecta 1,5 % de nitrito de sosa.

Después de 4 horas de circulación, se han puesto en solución 100 kg. de cobre y la concentración de cobre ha cesado de crecer en tanto que la temperatura era cercana a los 60° C.

Se ha aumentado el valor pH a 11, y dos horas después, se ha vaciado o descargado la caldera. La cantidad de los insolubles es mucho menos importante que en otros procedimientos conocidos y, como consecuencia, muchas operaciones anexas pueden ser suprimidas, lo que reduce considerablemente la duración total del decapado.

El presente invento es utilizable no solamente para el decapado de instalaciones, sino incluso para la eliminación de óxidos diversos así como de cobre metálico que hubieran podido producirse en instalaciones en el curso de su funcionamiento. Asimismo es aplicable a la eliminación de depósitos de sales minerales, tales como los que se encuentran a menudo en las calderas o cambiadores de calor. Finalmente, el procedimiento puede emplearse igualmente para el tra-



tamiento de cambiadores de calor nucleares. En este caso, solamente la pasivación debe ser ligeramente modificada a fin de responder a los imperativos nucleares.

N O T A

5. Se reivindica como nuevo y de propia invención.
- 1.- Procedimiento de decapado de estructuras metálicas, particularmente instalaciones térmicas, caracterizado por el hecho de que se tratan las superficies con una solución acuosa, que contiene una mezcla de dos o varios agentes "secuestrantes", obtenida a partir de ácido orgánico, los cuales son específicos tanto a los iones férricos como a los iones ferrosos, cuyo tratamiento se comienza a un valor pH inferior a 9, se aumenta en el curso del mismo por lo menos a 9 y se añade, hacia el final del procedimiento, al baño de tratamiento, un agente oxidante.
10. 2.- Procedimiento según reivindicación número 1, caracterizado por el hecho de que se añade un agente inhibidor a la solución acuosa.
15. 3.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que la temperatura de tratamiento es por lo menos de 80° C.
20. 4.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que la temperatura de tratamiento se halla comprendida entre 80 y 140° C.
25. 5.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que el valor pH inicial de la solución del tratamiento se halla comprendido entre 3 y 9.
- 6.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que el valor pH final de la solución de tratamiento, antes de añadirle el agente oxidante, se halla comprendido entre 9 y 12.



- 7.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que el valor final pH es cambiado mediante la adición de una base.
5. 8.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que se utiliza por lo menos una de las sales de un ácido oxicarbonico y de un ácido aminocarbonico.
- 9.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que se utiliza por lo menos uno de los citratos de amonio y de aminos, como sal de ácido oxicarbonico.
10. 10. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que se utiliza por lo menos una de las sales aminadas e hidroxiaminadas de un ácido con base amino acética, como sal de un ácido aminocarbonico.
15. 11.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que se utiliza por lo menos una de las sales del ácido amino tetra acético (EDTA) y nitrilo tri-acético (NTA).
- 12.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que, para el ajuste del valor pH, se utiliza una base azoada.
20. 13. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado en que se utiliza, para el ajuste del valor pH, una de las bases amoniacas, etanolaminas o una base sódica.
- 14.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que se utiliza como agente oxidante uno de los agentes nitritos de sosa, persulfatos de sosa, bromato de sosa.
25. 15.- Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que el tratamiento a la solución acuosa es continuado hasta que el contenido de hierro de esta solución queda prácticamente constante.

302879

6 AGO 1964



16. Procedimiento según reivindicaciones anteriores, caracterizado por el hecho de que se utiliza una solución, cuya concentración en citrato se halla comprendida entre 2 y 5% P/V y la concentración de sal aminada o hidroxilaminada del EDTA o NTA está comprendida entre 1 y 5% P/V.
- 5.

17.- "PROCEDIMIENTO DE DECAPADO DE ESTRUCTURAS METALICAS, PARTICULARMENTE INSTALACIONES TERMICAS".

- Tal como se describe y reivindica en la presente Memoria Descriptiva que consta de diez hojas escritas a máquina por una sola cara y de sus correspondientes dibujos:
- 10.

Madrid, 6 AGO. 1964

Carlos J. J. J.