

321103



PATENTE DE INVENCION
=====

Le A 9655-Sp.

Memoria Descriptiva

sobre

"Procedimiento para el tratamiento de las superficies en las instalaciones que con tienen agua y vapor de agua".

Solicitante: BORG HOLDING AKTIENGESELLSCHAFT, entidad suiza, y
FARBENTABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, entidad
alemana residentes el 1º en: Gubelstrasse 5, Zug,
Suiza, y el 2º en: Leverkusen-Bayerwerk, Alemania.

.La presente invención se refiere a un procedimiento para el tratamiento de las superficies en las instalaciones compuestas esencialmente de hierro y acero, que contienen agua y/o vapor de agua. En estas instalaciones se trata principalmente de instalaciones de

321103



calderas y de sistemas de tuberías cuyas paredes se han de proteger contra la corrosión.

- Para la duración y el efecto útil de las instalaciones de calderas tiene su superficie interior un papel esencial, por una parte, para evitar las corrosiones, por otra parte para mantener lo más óptimo posible la transmisión térmica entre la fuente de energía y el medio de transmisión y, finalmente para poder producir en el servicio de turbinas continuamente un vapor de calidad suficiente.
5. Por lo tanto es necesario librar las instalaciones de calderas, junto con sus tuberías, tanto antes de la puesta en servicio como también periódicamente, de las capas de cascarilla y otras sedimentaciones formadas y a continuación proveerlas con una capa protectora que sea lo más densa posible.
10. Durante el proceso de limpieza y decapado se deben retirar de las paredes de la instalación las capas de cascarilla, que se componen de óxidos de hierro y sus componentes de aleación, así como las otras sedimentaciones, sin que sea atacada la capa metálica que se encuentra debajo. Además, las sedimentaciones a eliminar se deben transformar en una forma soluble para evitar una formación de lodos. Estas exigencias no las cumplen los ácidos inorgánicos diluidos empleados anteriormente para la limpieza y el decapado. Por esta razón se sustituyeron en los últimos tiempos por aquellos ácidos orgánicos que son capaces de formar complejos solubles en agua con los metales pesados. El empleo de estos ácidos orgánicos tiene la ulterior ventaja de que se puede regular mejor la rebaja inútil del material, eventualmente bajo la adición de inhibi-
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



dores, tales como por ejemplo las bases de nitrógeno.

En comparación con el efecto fuertemente rebajador de los ácidos inorgánicos tienen los ácidos orgánicos empleados, tales como por ejemplo, los ácidos hidroxicarboxílicos, sin embargo la desventaja de que un decapado suficiente exige un tiempo relativamente largo.

- 5.
- En los modernos procedimientos de limpieza y decapado de instalaciones de caldera se efectúa, a continuación de un tratamiento en medio ácido para disolver en forma reforzada las sedimentaciones e impurezas, un tratamiento alcalino con medios oxidantes que simultáneamente actúan pasivamente sobre las superficies del hierro y acero. La mayoría de los ácidos hidroxicarboxílicos, tales como el ácido cítrico, frecuentemente empleado para esta finalidad, ligan por mol 1 mol de Fe(II), por el contrario 4 mol de Fe(III). Con este tratamiento en medio ligeramente alcalino se ha de retirar de las paredes de la instalación el resto de óxido ligeramente asentado, que queda de la primera etapa del procedimiento, pero dejando una capa de óxido delgada fijamente adherida - compuesta primariamente de óxido de hierro (II) que, sin embargo, bajo las condiciones oxidantes en el medio alcalino se transforma en Fe_2O_3 . A continuación se efectúa frecuentemente un tratamiento con materiales reductores, tal como por ejemplo, hidracina, ditionita, etc., para transformar el Fe_2O_3 en magnetita, la capa protectora propiamente dicho.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

Las exigencias impuestas a este procedimiento son muy elevadas. Además de las condiciones arriba descritas, deberán las cantidades de los productos químicos a emplear, ser, ante todo teniendo en consideración la magnitud

30.



de las instalaciones modernas, de elevadísimo rendimiento, lo más reducidas posible al mismo tiempo que la capacidad formadora de complejos de los productos químicos empleados habrá de ser elevada. Para reducir los enjuagues necesarios con agua pura a un mínimo, deberá poderse efectuar el tratamiento en todas sus etapas a ser posible con el mismo medio, es decir, llenando la instalación una sola vez solo mediante la dosificación ulterior de los reactivos necesarios. Finalmente, el tiempo de duración de la reacción en todas las etapas deberá ser lo más breve posible para alcanzar un procedimiento económico tanto con respecto al de capado como también con relación al tiempo de parada de la instalación.

Por esta razón ya se ha propuesto acelerar el efecto de decapado y de limpieza mediante la combinación de determinados ácidos hidroxicarboxílicos ó sus ésteres y sales con ácidos aminocarboxílicos sustituidos. Mediante la selección de estas combinaciones, de efecto sinérgico, se puede efectuar en forma ventajosa el tratamiento ulterior oxidativo, en sí conocido, de las superficies a tratar en medio alcalino, tal como por ejemplo, cromatos, nitritos etc., en la solución empleada para el decapado, sin emplear grandes excesos de ácidos hidroxicarboxílicos, máxime cuando mediante la selección del ácido formador de complejo se cuida de que existan sustancias que también en el medio alcalino posean una estabilidad suficiente de los complejos de hierro.

Se ha propuesto además el aumentar el efecto protector de la hidracina en las instalaciones que contienen agua y vapor de agua mediante la adición de activadores ade

321103 - 5 -



cuados. Como sustancias activadoras se han propuesto azul de metileno o los cianuros complejos de metales pesados ó las mezclas de estas dos sustancias.

- Se ha descubierto ahora un procedimiento para la
5. producción de capas protectoras en las instalaciones, que contienen agua y/o vapor de agua, de hierro o acero mediante decapado con ácidos orgánicos y ulterior tratamiento con materiales oxidantes y/o reductores, que se caracteriza por que la instalación a) se limpia con ácidos orgánicos, que
10. con hierro forman complejos solubles en la solución de decapado, a valores pH entre aproximadamente 2 y aproximadamente 9 y a temperaturas entre aproximadamente 50 y aproximadamente 200°C;
15. b) a valores pH por encima de 6, preferentemente entre 6,5 y 7,5 y a temperaturas de 20 hasta 100°C, preferentemente a 40 hasta 60°C se transforma con medios oxidantes el hierro (II) formado en la etapa a) en hierro (III), y
20. c) la formación de la capa protectora sobre las superficies de la instalación se fomenta a valores pH entre 6-10, preferentemente 7-8 y a temperaturas de 20 hasta 100°C, con hidracina en presencia de aceleradores de la reacción, empleándose como acelerador de la reacción azul de metileno y/o cianuros complejos de metal pesado.

- Con el presente procedimiento se puede combinar en
25. forma muy ventajosa el proceso de decapado y el desarrollo de una capa protectora de fija adherencia en las instalaciones de caldera. Ambos procesos se pueden efectuar dentro del mismo medio sólo mediante la adición graduada de los productos químicos necesarios. Mientras que sin embargo en
30. los procedimientos hasta ahora conocidos para la producción



321103

de la capa protectora se precisaba un tiempo de por lo me-
nos 50 horas, a temperaturas de más de 250°C, se logra con
el procedimiento de la presente invención producir la capa
protectora en menos horas y a temperaturas más bajas.

5. La limpieza y decapado de las superficies se pue-
de efectuar con aquellos ácidos carboxílicos orgánicos que
con metales pesados forman complejos solubles. Para és-
ta finalidad se pueden emplear ácidos hidroxí- y cetocarbo-
xílicos alifáticos y aromáticos. Preferentemente se em-
plean ácidos hidroxicarboxílicos alifáticos con más de 2
10. átomos de carbono, preferentemente con 2-8 átomos de C,
tal como por ejemplo, el ácido cítrico, ácido tartárico,
ácido láctico, ácido glicólico, ácido β -hidroxipropiónico,
ácido glucósico, ácido oxalacético, ácido málico, ó sus és-
15. teres, preferentemente los ésteres alquílicos inferiores ó
sus sales con amoniaco, aminas ó alcanolaminas. De los
ácidos hidroxicarboxílicos aromáticos son especialmente ade-
cuados los ácidos hidroxicarboxílicos orto-sustituídos, tal
como por ejemplo, el ácido salicílico. Además se pueden em-
20. plear los ácidos aldehídos- y ceto-carboxílicos, especial-
mente aquellos que tienden a la formación de enoles, tales
como por ejemplo, el ácido glicólico, pirúvico, dioximaléi-
co, etc.. Los ácidos carboxílicos arriba mencionados se
emplean por regla general como soluciones acuosas del 1
25. al 30 %.

- Por lo general se trabaja con valores pH de 2 has-
ta 9. Preferentemente se trabaja sin embargo bajo condicio-
nes en las cuales, según se va aumentando la solución de
hierro ó la formación del complejo, el valor pH original
30. ácido se ajusta hacia el final del proceso de decapado a un



- 7 -

321103

valor aproximadamente neutro en la zona de 6,5 hasta aproximadamente 7,5.

- En forma especialmente ventajosa se emplean los ácidos carboxílicos orgánicos arriba mencionados, ó sus sales ó sus ésteres en combinación con ácidos amino-carboxílicos formadores de complejos. Los ácidos aminocarboxílicos formadores de complejos pueden estar sustituidos por restos de ácido alquil-, aminoalquil-, aril- ó fenil- y/o alquilo-carboxílico. Se pueden así emplear por ejemplo, glicina, ácido etilenodiamin-tetraacético, ácido nitrilotriacético, etc. Además se puede emplear para la combinación también el ácido imidosulfónico.

- Estas combinaciones tienen la ventaja de que se puede graduar un medio que se destaca por una capacidad formadora de complejos especialmente elevada con buena estabilidad de los complejos formados, también a temperaturas más elevadas.

- Con especial ventaja actúan las mezclas de partes iguales aproximadamente de ácido cítrico, ácido hidroxiacético, ácido glucónico y ácido etilenodiamin-tetraacético. Al emplear ésta combinación son suficientes, contrario al empleo de los distintos ácido hidroxicarboxílicos individualmente, y a concentraciones de la mezcla de aproximadamente 10 g/l. En una serie de casos se pueden sin embargo lograr efectos suficientes también con cantidades más pequeñas. La cantidad del material de decapado se adapta aproximadamente al grosor de la capa de cascarilla existente. Por lo general se trabaja a temperaturas entre 60 hasta aproximadamente 200°C. El rebajamiento de hierro se encuentra muy por debajo de los 20 g/m², por lo general alcanza sólo valo-



- res de 2 hasta 2,5 g/m . En muchos casos es ventajoso agregarle al medio de decapado además inhibidores, tales como por ejemplo, bases de nitrógeno, por ejemplo, quinolina; aminas del ácido graso oxietilado, por ejemplo, estearilaminas ó aminas similares de ácidos grasos; alcanolaminas sustituidas, por ejemplo, trietanolamina; derivados de tioúrea, por ejemplo, difeniltioúrea, sulfóxidos aromáticos, alcoholes de la serie acetilénica, por ejemplo, butin-2-diol-1,4 ó aminas de resina oxietilada, por ejemplo, el colofonio oxietilado, para mantener lo más reducido posible la rebaja del hierro.

- Al proceso de limpieza con el medio de decapado continúa un proceso de oxidación. Para ésta finalidad se le agregan a la solución, que contiene el medio de decapado, a valores pH por encima de 6, preferentemente por lo tanto de 6,5 - 7,5, uno o varios medios de oxidación que simultáneamente ejercen sobre las superficies del hierro un efecto pasivador. Como medio de oxidación se emplean nitritos, nitratos, cromatos, bicromatos, molibdatos, tungstenatos, bromatos, hipobromitos y/o cloratos solubles en agua. Esencialmente se emplean las sales alcalinas, si es posible también los compuestos amónicos. Por lo general se emplean cantidades por debajo de 5 g/l, preferentemente cantidades de 2 hasta 3 g/l. Los medios de oxidación deberán estar presentes en tales cantidades, de manera que todos los iones de hierro (II) se transformen en hierro (III). Lo esencial en este proceso de oxidación es que, además de disolución adicional del hierro, mediante la capacidad más elevada de formación de complejos de las sustancias formadoras de complejos con rela-



ción al hierro trivalente sobre las superficies del hierro se forme una capa de γ -Fe₂O₃ ó de los correspondientes hidratos de óxido. Lo que anteriormente se dijo para la parte componente principal del material empleado para las instalaciones, el hierro, se debe aplicar en forma correspondiente también para los componentes de aleación existentes, tales como cromo, manganeso, etc.

- 5.
- El tratamiento oxidante o pasivados se efectúa por lo general a temperaturas de 20 hasta 100°C, preferentemente de 40 hasta 60°C. Después de consumirse el medio de oxidación agregado se fomenta, en la tercera etapa del procedimiento, mediante adición de hidracina en mezcla con aceleradores de la reacción, el desarrollo de una capa protectora sólidamente adherida sobre las superficies de hierro. Como acelerador de la reacción se emplea azul de metileno, cianuros complejos de metal pesado, preferentemente los complejos de alcali ó amonio del cianuro de cobre, de cobalto ó de níquel o las mezclas de ambos activadores. Al utilizarse la hidracina activada se puede trabajar a temperaturas por debajo de los 100°C, desarrollándose la capa protectora de magnesita en periodos de tiempo muy breves. La hidracina se emplea en cantidades de 50 hasta 100 mg/l de N₂H₄, el azul de metileno en cantidades de 1 - 10 mg/l preferentemente de 3 hasta 5 mg/l y los cianuros complejos en cantidades de 0,5 hasta 5 mg/l. La hidracina se emplea generalmente como hidrato de hidracina al 24 %.
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.

30. Con el procedimiento según la presente invención se pueden producir en un solo proceso de trabajo, sin cambio de los líquidos de reacción, unas capas protec



toras sólidamente adheridas en las instalaciones de calderas y sistemas de tuberías. En comparación con los procedimientos hasta ahora conocidos se logra por lo tanto, no solo un gran ahorro de tiempo, ya que se evita una larga parada de la instalación de caldera, sino también un gran ahorro de agua, ya que el enjuague con el agua totalmente desalada se ha de efectuar solo una vez a continuación del tratamiento total.

En los ejemplos siguientes se explica el procedimiento según la presente invención con más detalle:

EJEMPLO 1

Una solución acuosa al 3 % de ácido cítrico se bombea a unos 90°C a través de un sistema de tuberías lográndose mediante la adición de cascarilla de decapado los datos siguientes:

Cantidad de cascarilla: 100 g/m²

Proporción volumen/superficies: 20 l/m² de superficie cascarillada.

La superficie del metal está limpia después de unas 12 horas y el contenido en hierro de la solución asciende a 4 g Fe/l. Mediante adición de solución de hidróxido de aluminio se ajusta un pH de aproximadamente 9 y a esta solución se agregan, a una temperatura de 40 hasta 50°C, 0,2 hasta 0,3 % de nitrito sódico.

Después de unas 4 horas a una temperatura mantenida aproximadamente constante y a un valor pH de aproximadamente 9, se ha logrado una superficie pasivada limpia y la solución se puede evacuar. Se debe evitar aquí cualquier ulterior contacto con agua oxigenosa ya que en caso contrario se presentaría formación de óxido. Ahora se enjuaga

321103

- 11 -



1908

- con agua totalmente desalada hasta que se ha logrado una conductibilidad que corresponde al servicio de caldera normal, y para lo cual se necesita por lo general de 5 hasta 6 veces el volumen del circuito. La capa protectora se trata a continuación con agua totalmente desalada, bajo adición de hidrato de hidracina, a temperaturas por encima de 250°C, siendo necesario un tiempo de reacción de por lo menos 50 horas para lograr una capa protectora. El proceso total dura unas 100 horas.
- 5.
10. EJEMPLO 2
- A través de un tubo de caldera (13 CrMo 44) se bombea agua calentada a 90°; cantidad total de agua 10 l. A esto se agrega cascarilla de decapado, de manera que se formen las siguientes condiciones similares a la práctica:
15. Volumen 20 l/m² de superficie de cascarilla
Cantidad de cascarilla 100 g/m² como Fe₂O₃.
Con ayuda de una mezcla sinérgica de 0,2 % de ácido glicólico, 0,075 % de ácido etilendiamina-tetraacético, 0,05 % de ácido glicólico y 0,5 % de ácido cítrico se pone, mediante adición de hidróxido amónico, a un valor pH de aproximadamente 4. Este valor pH se vigila mediante un registrador del pH. Con la temperatura mantenida igual se bombea continuamente la solución en circuito. En el plazo de 5 horas sube el valor pH lentamente
20. a 7 hasta 7,1 al mismo tiempo que la solución se vuelve verde. En la solución existe un contenido en hierro de 3,9 g/l. La eliminación de hierro por corrosión, sin tener en consideración la capa de cascarilla, asciende a aproximadamente 1 g/m². La solución de decapado se enfría ahora, y esto continuando el bombeado en circuito
- 25.
- 30.



- hasta aproximadamente 50 hasta 60°C. Al alcanzarse esta temperatura se agrega una solución de nitrito sódico (al 25 %) y ésto en tanta cantidad de manera que en el circuito total se forme una concentración de NaNO_2 del 0,3 %.
5. La solución se tinte marrón-amarillo, el valor pH sube a 7,5. En trocitos de prueba del mismo material se demuestra que la capa gris-negra existente al principio, que en parte se compone de Fe_2O_3 , en parte de óxidos de los componentes de la aleación, queda ampliamente disuelta.
10. Terminado el desarrollo de nitrógeno por la reducción del nitrito por el hierro bivalente se agrega hidrato de hidracina (100 mg/l N_2H_4 + 5 mg/l azul de metileno + 5 mg/l cianuro cúprico) en forma de $\text{Na}_2\text{Cu}(\text{CN})_4$. Después de circular durante 2 horas se evacua la solución y se enjuaga con agua. Este proceso total de decapado y pasivado dura unas 24 horas.
- 15.

N O T A

- Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: "PROCEDIMIENTO PARA EL TRATAMIENTO DE LAS SUPERFICIES EN LAS INSTALACIONES QUE CONTIENEN AGUA Y VAPOR DE AGUA"; caracterizándose por lo siguiente:
- 20.
- 25.

- 1.- Procedimiento para el tratamiento de las superficies en las instalaciones que contienen agua y vapor de agua, compuestas esencialmente de hierro y acero,
- 30.

321103

- 13 -



- mediante decapado con ácidos orgánicos y ulterior tratamiento con materiales oxidantes y/o reductores, caracterizado, porque la instalación se limpia con ácidos inorgánicos, que con hierro forman complejos solubles en la
5. solución de decapado, a valores pH entre aproximadamente 2 y aproximadamente 9 y a temperaturas entre aproximadamente 50 y aproximadamente 200°C; a valores pH por encima de 6, preferentemente entre 6,5 ó 7,5 y a temperaturas de 20 hasta 100°C, preferentemente a 40 hasta 60°C se
10. transforma con medios oxidantes el hierro (II) formado en la etapa anterior en hierro (III) y la formación de la capa protectora sobre las superficies de la instalación se fomenta a valores pH entre 6 - 10, preferentemente 7-8 y a temperaturas de 20 hasta 100°C, con hidracina en presencia de aceleradores de la reacción empleándose como acelerador de la reacción azul de metileno y/o cianuros complejos de metal pesado.
15. 2.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque como ácidos orgánicos se emplean ácidos alifáticos y aromáticos que contienen radicales hidroxilo, o sus ésteres ó sales.
20. 3.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizado porque como ácidos orgánicos se emplean ácidos aminocarboxílicos formadores de complejos con metales pesados que eventualmente pueden estar sustituidos por ácidos alquil-, aminoalquil-, aril- y/o alquilencarboxílicos.
25. 4.- Procedimiento, según la reivindicación 1 hasta 3, caracterizado porque se emplean mezclas de los
30. ácidos orgánicos.



5.- Procedimiento, según la reivindicación 1 hasta 4, caracterizado porque los ácidos orgánicos se emplean en mezcla con inhibidores.

5. 6.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado porque como inhibidores se emplean bases del nitrógeno, aminas del ácido graso oxietiladas, alcanolaminas sustituidas, tioureas, sulfoxidos aromáticos, aminas de resina oxietiladas ó alcoholes de la serie acetilénica.

10. 7.- Procedimiento, según la reivindicación 1 hasta 6, caracterizado porque como materiales oxidantes se emplean nitritos, nitratos, cromatos, bicromatos, molibdatos, tungstenatos, bromatos, hipobromitos y/o cloratos solubles en agua.

15. 8.- Procedimiento, según las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizado porque como acelerador de la reacción para la hidracina se emplea azul de metileno y/o cianuros complejos de metal pesado solubles en agua en cantidades de 1 - 10 mg/l y/o cianuros complejos de metal pesado solubles en agua en cantidades de 0,5 - 5 mg/l.

9.- "Procedimiento para el tratamiento de las superficies en las instalaciones que contienen agua y vapor de agua", tal y como queda substancialmente descrito en la presente memoria.

25. Esta memoria consta de ¹⁴ quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

23 DIC 1965

BERNARDINI,
 BORN HOLDING AKTIENGESELLSCHAFT y
 FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,

J. GOMEZ ACEBO Y MODET
 p. p. Firmado: F. Hernández Ruiz