

327779



PATENTE DE INVENCION

Your Order No. FA/22292 -

"Compactal"  
=====

## *Memoria Descriptiva*

*sobre:*

"Procedimiento para la limpieza de superficies metálicas".

-----

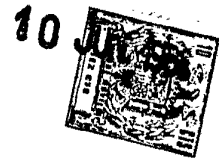
*Solicitante:* BORE HOLDING A.G., entidad suiza, residente en Gubelstrasse 5, Zug, Suiza.

-----

Este invento se refiere a la limpieza de superficies metálicas, especialmente las de aparatos de producción y sistemas de tuberías, por ejemplo calderas e instalaciones de refinación.

5.

Las superficies no usadas de ins



- talaciones metálicas, se contaminan a menudo con mate-  
rias indeseables, tales como escamas de óxido. La -  
eliminación química de estos materiales se conoce en  
general como "limpieza previa superficial". Además,  
5. las superficies metálicas pueden revestirse, durante  
el uso, de impurezas tales que reduzcan la eficiencia  
del trabajo. La eliminación de estas impurezas se de-  
nomina en general "limpieza de conservación". Este  
invento se refiere a los dos tipos de limpieza.
10. Con anterioridad la mayor parte -  
de los procedimientos de limpieza se han aplicado uti-  
lizando soluciones acuosas de ácidos minerales enér-  
gicos tales como los ácidos sulfúrico y clorhídrico.  
Su empleo va acompañado de determinados inconvenien-  
15. tes dado que aunque atacan los depósitos de incrusta-  
ciones, atacan también o corroen el metal, y dán orí-  
gen a vapores corrosivos e irritantes. Aunque es po-  
sible inhibir la corrosividad de dichos ácidos, que  
se relaciona con sus bajos valores de pH (ver Todt,  
20. Korrosion, Berlin 155, pág. 118), añadiendo inhibido-  
res de corrosión, por ejemplo urotropina o, a tempe-  
raturas superiores a 40°C inhibidores más caros y com-  
plejos tales como condensados de óxido de polietile-  
no, no es sin embargo posible trabajar a temperaturas  
25. elevadas, tales como superiores a 90°C, sin que la -  
corrosión sea un problema serio. Además, la presen-  
cia de determinados agentes de oxidación puede hacer  
que un inhibidor falle en su acción, con el resulta-  
do de que la superficie metálica se deteriore seria-  
30. mente a causa de la corrosión. Otro inconveniente -



del empleo de ácidos minerales, es el de ser activos solamente hasta determinados valores de pH. Dado que el pH aumenta con la neutralización progresiva del ácido y la disolución de la incrustación ciertos productos de neutralización, tienden a precipitarse.

5. Por ejemplo, cuando se utilizan soluciones de ácido clorhídrico para limpiar artículos de hierro, el hidróxido férrico formado tiende a precipitarse a valores de pH superiores a 3,5. Este precipitado puede acumularse en puntos delicados de la instalación y su eliminación puede plantear problemas y precisar tratamientos especiales. Para evitarlo es corriente trabajar a concentraciones más elevadas de ácido para proporcionar reservas de ácido suficientes para conservar un pH reducido, pero en este caso, el proceso de limpieza se hace ineficaz en cuanto a la utilización del agente para la misma. Además, el empleo de valores de pH adecuadamente bajos, significa que la corrosión continua siendo un problema serio.

10.

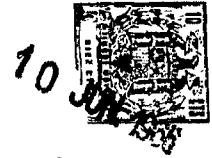
15.

Se ha propuesto también utilizar ácidos carboxílicos orgánicos como agentes de limpieza.

20. Como ejemplos de dichos ácidos, pueden citarse el cítrico, el tartárico y el glicólico. Estos ácidos pueden formar complejos con los compuestos metálicos desarrollados durante el proceso de limpieza, y el problema de la precipitación de compuestos tal como hidróxido férrico, no se presenta desde luego normalmente. Por esta razón, no es necesario disponer reservas de ácidos orgánicos y el proceso de limpieza, en este caso, puede considerarse más eficaz.

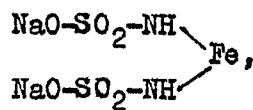
25.

30. Además, estos ácidos orgánicos son menos corrosivos



para los metales como reflejan sus valores  $pK_a$ , o constantes de disociación, y por consiguiente, son menos difíciles de inhibir que los ácidos minerales. Sin embargo, dichos ácidos orgánicos son caros, y no siempre se hallan disponibles, y algunos de ellos tienen pesos moleculares más elevados con lo cual se precisaban grandes cantidades de los mismos.

5. Se han empleado otros ácidos inorgánicos no oxidantes, además de los ácidos minerales, siendo el principal entre ellos el ácido sulfámico. Estos ácidos pueden tener la ventaja de corroer los metales con menos energía y de no ser volátiles ni tóxicos. Sin embargo, sus pesos moleculares o pesos equivalentes son a menudo elevados y esto puede significar la necesidad de cantidades mayores que en el caso del ácido clorhídrico. Por ejemplo este último en una concentración del 1% disuelve casi el triple de incrustación que la misma concentración de ácido sulfámico en iguales condiciones.
10. Ello a pesar del hecho de que la utilización del ácido clorhídrico es solamente de alrededor del 60% de la totalidad (ya que el ácido clorhídrico requiere una concentración de reserva para impedir la precipitación de hidróxido férrico a pH superior a 3,5), mientras que la del ácido sulfámico es completa en el 78% aproximadamente.
15. La mayor utilización del ácido sulfámico, se debe a la formación de complejos tales como  $NH_2SO_3-Fe$  e incluso, en la región alcalina,
- 20.
- 25.



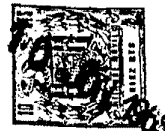


la mayor parte de los cuales no precipitan. Sin embargo, la estabilidad térmica de estos complejos no es grande y si se hierve una solución que los contenga, se disocian en forma de hidróxidos metálicos y de ácido sulfámico libre. Dado que el modo más fácil y conveniente para desincrustar una caldera es usarla como tal y hervir la solución de limpieza, esta falta de estabilidad constituye un grave inconveniente.

5. Se ha comprobado que utilizando -  
10. ácido sulfámico en asociación con ciertos ácidos hidrocarboxílicos alifáticos, es posible obtener soluciones de limpieza que no solo acusan sinergismo en su capacidad para disolver incrustaciones de óxido metálico, sino también por no precipitar hidróxidos metálicos insolubles, por ebullición.

15. Este invento proporciona un procedimiento para tratar superficies metálicas para eliminar contaminaciones de superficie, que comprende -  
20. el aplicar a éstas una solución acuosa de una mezcla sinérgica de un ácido sulfúrico o una sal o éster del mismo y un ácido hidrocarboxílico alifático, comprendiendo dicha solución de 0,1 a 10% en volumen de ácido sulfúrico, y de 0,1 a 10% en volumen de ácido hidroxicarboxílico.

25. El ácido sulfámico preferido es -  
el verdadero ácido sulfámico, y el ácido hidroxicarboxílico preferido es el ácido glicólico. Estos ácidos se combinan con preferencia en las proporciones de 40 a 90% en peso de ácido sulfámico y 60 a 10% en  
30. peso de ácido glicólico, especialmente, 50 a 80% en



peso de ácido sulfámico y 50 a 20% en peso de ácido glicólico. El efecto sinérgico de estos dos ácidos, puede verse por los resultados siguientes de un experimento para medir el porcentaje ponderal de 1 g de

5. incrustación molida disuelta en 22 horas a 90°C por una solución de limpieza del 3% de concentración total de distintas proporciones de los ácidos:

<u>Acido sulfamico en % ponderal.</u>	<u>Acido glicólico en % ponderal.</u>	<u>Incrustación disuelta %</u>
0	3.0	20
0.6	2.4	36
1.2	1.8	56
1.8	1.2	75
2.4	0.6	85
3.0	0	86

Estos valores son completamente reproducibles, cuando se representan en una gráfica puede verse que la curva está muy por encima de la línea recta que conecta los valores obtenidos con 3% de ácido glicólico y 3% de ácido sulfámico y que representa el efecto teórico de combinar los dos ácidos en distintas proporciones. La mezola, por tanto, presenta sinergismo. El efecto sinérgico no ha de encontrarse con la mezcla de ácido sulfámico con otros ácidos que se han mencionado como posibles agentes de desincrustación. Así, el valor para el porcentaje de incrustación disuelto por una solución de mezclas de distintas proporciones de ácido acético y ácido sulfámico, cuando se representa en una gráfica, acusa muy poca separación de la línea recta que une los

10.

15.

20.



valores obtenidos con ácido acético solo y con ácido sulfámico solo. Además, no todas las mezclas de ácido hidroxicarboxílico/ácido sulfámico, acusan sinergismo. Así, las mezclas de ácidos cítrico, láctico, y glucónico con ácido sulfámico, no lo acusan.

5. Otras mezclas sinérgicas susceptibles de usarse en el procedimiento de este invento, pueden obtenerse substituyendo algunos de los ácidos glicólicos en la mezcla de ácido glicólico/ácido sulfámico, por otros ácidos hidroxicarboxílicos. Así, el ácido glicólico puede substituirse por mezclas de ácido glicólico/ácido cítrico, que contengan por ejemplo de 30% a 70% de ácido cítrico y mezclas que comprendan de 10 a 25% en peso de ácido glicólico, 10% en peso de ácido glucónico, 70 a 55% en peso de ácido cítrico y 10% de ácido etilen-diamina tetraacético.

10. Otra mezcla sinérgica susceptible de empleo, comprende ácido sulfámico y ácido metiltartrónico. Estos ácidos se combinan con preferencia en las proporciones de 20 a 95%, especialmente de 70 a 90% de ácido metiltartrónico y de 80-5%, especialmente 30-10% de ácido sulfámico. El efecto sinérgico de estos dos ácidos puede verse en los resultados siguientes de un experimento para medir el porcentaje ponderal de 1 gramo de incrustación molida disuelta en 24 horas a 100°C por soluciones de limpieza del 3% de concentración total de distintas proporciones de los ácidos,

25.



<u>Acido metiltartrónico en % ponderal</u>	<u>Acido sulfámico - en % ponderal</u>	<u>Incrustación disuelta %</u>
0	3.0	8
0.6	2.4	32
1.2	1.8	46
1.8	1.2	57
2.4	0.6	82
3.0	0	84

El efecto sinérgico va acompañado también por una termoestabilidad mejorada de los productos de limpieza. Cuando se usan soluciones de limpieza de ácido sulfámico solo o de ácido glicólico solo y se hierven, eventualmente se depositan hidróxidos metálicos, pero con las mezclas sinérgicas empleadas en el procedimiento de este invento, esto no ocurre y es posible hervir la solución de limpieza hasta su agotamiento, sin que ocurra la precipitación. Dado que el tiempo de limpieza disminuye al aumentar la temperatura, esto significa que empleando las mezclas sinérgicas de este invento a temperaturas de 100°C a 150°C o incluso superiores, es posible llevar a cabo una operación de limpieza más rápida y por tanto hacer funcionar de nuevo una instalación con mayor rapidez de la que antes podía lograrse.

Si la cantidad de incrustación o depósito de óxido a retirar es conocida desde el principio, puede utilizarse la cantidad calculada de solución de limpieza y continuar la ebullición hasta que dicha solución se agota, sin peligro de co



- rosión, o sea, que una instalación de caldeo puede limpiarse con la solución de limpieza sin recurrir a las temperaturas inferiores asociadas con el uso del ácido clorhídrico. Cuando la operación de limpieza
5. se realiza a ebullición, en la instalación de las calderas, se establece la circulación normal del contenido de las mismas. Cuando se usa el ácido clorhídrico, la limpieza a ebullición se halla fuera de caso, dado que los inhibidores previamente conocidos -
10. son incapaces de inhibir la corrosión de modo suficiente para muchas exigencias a estas elevadas temperaturas. Para lograr la circulación con ácido clorhídrico, se disponen entradas de ácido en las partes de la caldera a limpiar y, mediante bombas resistentes a la solución de limpieza, se establece una circulación de la misma. Todos estos subterfugios necesarios con el ácido clorhídrico (y también sulfúrico) la limpieza ácida puede suprimirse cuando esta operación se lleva a cabo en ebullición con una de las mez
15. clas sinérgicas. El ahorro de gastos que puede atribuirse a esta operación de supresión posible en la actualidad, asciende a menudo a la mitad del coste de la operación en conjunto.

- Los valores de pH de las soluciones
25. de limpieza que comprenden las mezclas sinérgicas de este invento, son inicialmente relativamente bajos; por ejemplo una mezcla que contenga, por litro 24 g de ácido sulfámico y 6 g de ácido glicólico, tiene un pH de 1,5, pero al disolverse la incrustación, el
30. valor del pH asciende a lo largo de curvas reproducidas



bles. Esto muestra la dependencia del valor del pH con respecto al contenido de hierro, o sea, que el avance de la operación de desincrustado, puede seguirse fácilmente bien por titulación con una solución de hidróxido de metal alcalino e indicador, determinándose el contenido de hierro por uno de los métodos conocidos, o, como resultado de la dependencia distinta y reproducible en cuanto al pH, por medición continua del mismo. El verdadero resultado del procedimiento se facilita considerablemente lo mismo que su control, de tal modo que puede aplicarse por personal menos especializado.

Mientras la instalación contiene todavía mucha incrustación o herrumbre (o sea durante las etapas iniciales del procedimiento) el valor del pH es reducido, por ejemplo 1,5, pero al progresar la disolución, el valor del pH asciende gradualmente a valores superiores a 3,5, máximo de las soluciones de ácido clorhídrico, y la solución pierde su corrosividad, permaneciendo activa sin embargo. En otros términos, al llegarse al metal de base, el baño generalmente se ha debilitado y no es ya corrosivo. En tal caso, no pueden producirse los deterioros graves susceptibles de ocasionarse por el ácido clorhídrico si no se vigila suficientemente. Al trabajar sobre depósitos de espesor irregular, de tal modo que el metal de base en algunas superficies se halla alcanzado ya cuando la concentración del ácido es todavía elevada, y en otras superficies existe todavía la incrustación, es conveniente incorporar un inhibidor o



agente de acomplejamiento o ambos, que pueden ser de cualquier tipo conocido, tal como ácido etileno-diamina tetraacético, como precaución contra la corrosión.

5. Pueden incorporarse también otros aditivos a la solución de limpieza utilizada en el procedimiento de este invento. Así, es posible añadir fluoruros, por ejemplo bifluoruro de amonio (que es el preferido), fluoruro amónico, o fluoruro sódico,
10. para aumentar la solubilidad de la incrustación y disolver los silicatos. Todavía pueden utilizarse otros aditivos que incluyen hidracina y/o hidroxiamina, susceptibles de añadirse al final del proceso de limpieza. El procedimiento de limpieza de este inven
15. to, no depende de los valores del pH en el mismo grado que el proceso conocido utilizando ácido clorhídrico, y es posible trabajar en una amplia variedad de valores de pH desde de 0,5 a 9, con preferencia - de 1,5 a 6. Sorprendentemente se ha comprobado que
20. al utilizar una cierta cantidad de mezcla sinérgica de acuerdo con este invento, el baño de limpieza no se agota permanentemente cuando se alcanza un pH elevado, y que es posible, por adición de un ácido tal como el sulfúrico, reducir el pH, por ejemplo de 6 -
25. a tan bajo como 1,5, y restablecer las propiedades - limpiadoras de la solución sin dar lugar a la precipitación o a la corrosión indebida. Esto significa que las cantidades de ingredientes caros en las soluciones de limpieza, no precisan ser proporcionales a
30. la cantidad de incrustación que se disuelve.



Las soluciones de limpieza de este invento, son atóxicas; una vez agotadas, no son necesariamente acídicas, son prácticamente no-corrosivas y no contienen ingredientes volátiles. En contraste con los baños de limpieza conocidos que contienen ácidos minerales, las nuevas soluciones de limpieza son fáciles de diluir y de extraer. Los problemas creados por los efluentes, comunes en los ácidos minerales, no se presentan ya.

10. Este invento se aclara por los siguientes Ejemplos.

EJEMPLO 1

15. En una caldera de una instalación, de 400 toneladas/hora se formó durante el funcionamiento, un depósito ondulado constituido por alrededor del 90% de magnetita y aproximadamente el 5% de óxido de cobre, con el resto formado por sílice y pentaóxido de fósforo.

20. El depósito puede retirarse en 4 horas a una temperatura de 90°C, con una solución de limpieza constituida por,

- 16 g/l de ácido sulfámico
- 4 g/l de ácido glicólico
- 3 g/l de bifluoruro amónico
- 1,5 g/l base piperidínica.

25. Después del tratamiento con esta solución un tubo de muestra cortado, se vió que estaba limpio y libre de cualquier depósito de cobre.

EJEMPLO 2

30. Una caldera seccional se había re



vestido con una mezcla de  $Fe_3O_4$  y  $Fe_2O_3$ , unida y combinada en algunos sitios a un 20% de óxido de cobre. Se hallaban también presentes silicatos. Un revestimiento de este tipo se disuelve por completo en 5 ho

5. ras a 100°C por una solución de limpieza de:

10% de ácido sulfámico

10% en volúmen de ácido glicólico 56

2% de fluoruro sódico

0,2% de sulfóxido de dibenzilo en agua

10.

Pequeñas planchas pesadas, preparadas con el mismo material de la caldera y hervidas en el interior de ésta con la solución de limpieza, acusaron una cifra de corrosión que ascendió a 11 g/m<sup>2</sup>.

### EJEMPLO 3

15.

Se extrajeron tubos de muestra de acero inoxidable, de un reactor atómico recién montado, y se limpiaron durante 5 horas a 60°C. La solución tenía la composición siguiente:

20.

Acido nítrico, 6% en volúmen; ácido sulfámico 1% en peso; 1% en peso de una mezcla sinérgica de ácido etilen-diamina tetracético (10%), - ácido cítrico (70%), ácido glucónico (10%) y ácido glicólico(10%); y ácido fluorhídrico. Después del tratamiento los tubos están limpios y son inertes.

25.

Para reactores atómicos, por ejemplo, en los que se acostumbra a emplear tipos de acero austenítico, las mezclas sinérgicas de ácido sulfámico y ácido hidrocarboxílico, pueden usarse juntas

30.

en un sistema de componentes múltiples, sin temor de que aparezca la corrosión como resultado de la adi-



ción de ácidos minerales oxidantes, por ejemplo ácido nítrico, en una proporción de hasta el 15% en volumen. Incluso estas mezclas, conteniendo componentes individuales altamente corrosivos, son inocuas -  
5. para los aceros ferríticos y pueden usarse a temperaturas de hasta 250°C. También en este caso, las operaciones eficientes e inocuas de limpieza pueden llevarse a cabo con mezclas económicas de componentes separados que por si mismos son mucho menos adecuados.

10.

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 -  
15. modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a una solicitud de patente presentada en Suiza con fecha 11 de junio de 1.965, bajo el número 8183/65, acogiéndose por tanto a los  
20. beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor; 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 LA LIMPIEZA DE SUPERFICIES METALICAS"; caracterizándose por lo siguiente:  
25.

1ª.- Procedimiento para la limpieza de superficies metálicas con objeto de retirar las contaminaciones de superficie, caracterizado porque comprende el aplicar a las mismas una solución acuosa de un agente de limpieza formada por una mezcla -  
30.



sinérgica de un ácido sulfámico o de una sal o éster del mismo y un ácido hidroxicarboxílico alifático.

5. 2ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la solución de limpieza contiene de 0,1 a 10% en volúmen de ácido sulfámico, y de 0,1 a 10% en volúmen de ácido hidroxicarboxílico.

10. 3ª.- Procedimiento, según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque las superficies metálicas se tratan con una solución a una temperatura de 90°C o más, especialmente a 100-150°C.

15. 4ª.- Procedimiento, según reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque se utiliza una solución que comprende también un inhibidor de corrosión o agente de acomplejamiento o ambos.

20. 5ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución acuosa contiene ácido sulfámico como tal.

20. 6ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución contiene ácido glicólico o ácido metiltartrónico.

25. 7ª.- Procedimiento, según la reivindicación 6, caracterizado, porque la solución acuosa contiene ácido glicólico y ácido sulfámico en la proporción de 40 a 90%, especialmente 50 a 80% en peso de ácido sulfámico y 60 a 10%, especialmente 50 a 20% en peso de ácido glicólico.

30. 8ª.- Procedimiento, según las rei



vindicaciones 5, 6 ó 7, caracterizado porque la solución acuosa contiene de 0,1 a 10% en volumen de una mezcla que comprende 10% en peso de ácido etilen-diamina tetraacético, 10 a 25% de ácido glicólico, 10% de ácido glucónico y 70 a 55% de ácido cítrico.

5. 9ª.- Procedimiento, según las reivindicaciones 5 ó 6, caracterizado porque la solución acuosa contiene ácido metiltartrónico en las proporciones de 20 a 95%, especialmente de 70 a 90%, en peso de ácido metiltartrónico, y de 90 a 5%, especialmente de 30% a 10%, en peso, de ácido sulfámico.

10. 10ª.- Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la solución acuosa se regenera por lo menos en parte, por adición de un ácido, para reducir el valor del pH.

15. 11ª.- Procedimiento, según la reivindicación 10, caracterizado porque cuando el pH de la solución acuosa ha llegado a un valor de 6, se añade, ácido sulfúrico para reducir el pH hasta a 1,5.

20. 12ª.- Procedimiento para la limpieza de superficies metálicas; tal y como queda sustancialmente descrita en la presente Memoria.

25.



10 JUN 1960

Esta Memoria consta de diecisiete  
hojas, escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, **10 JUN 1960**  
BORG HOLDING A.G.,

**J. GOMEZ ACEBO Y MOYI**  
p. Firmado: F. Hernández Ruiz