



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

201 361

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 01 11 78
(21) PV 7128-78

(51) Int. Cl.³ C 23 F 15/00

(40) Zveřejněno 29 02 80
(45) Vydáno 01 03 83

(75)
Autor vynálezu PLÁŠIL JIŘÍ RNDr., LIBOCHOVICE
JENČ FRANTIŠEK ING., PODSEDICE

(54) Způsob kombinované protikoroze ochrany ocelových zařízení

1.

Vynález se týká způsobu kombinované protikoroze ochrany ocelových zařízení pro skladování nebo přepravu roztoků obsahujících dusičnany.

V posledních desetiletích se v zemědělství projevuje stoupající zájem o kapalná hnojiva. Tato hnojiva většinou obsahují jako dusíkatou složku dusičnany, které se významně podílejí na korozivních účincích těchto roztoků vůči uhlíkovým ocelím. Snížení agresivity se řeší jednak přidavkem inhibitorů a stabilizátorů do hnojivých roztoků, jednak úpravou povrchu oceli a kombinací obou těchto postupů.

Úprava povrchu oceli se běžně provádí různými nátěrovými hmotami, keramickými smalty, laminováním a nebo vkládáním plastických fólií do ocelových nádrží. Všechny uvedené způsoby poskytují samy o sobě určitý stupeň ochrany po omezenou dobu, která je závislá na použitém prostředku, na kvalitě výchozí úpravy povrchu oceli a na dalších faktorech, jako je např. náhodné poškození ochranné vrstvy během provozu zařízení.

Všechny nátěrové hmoty vykazují v důsledku navlhavosti pouze omezení přístupu vody k povrchu chráněného kovu, i u epoxidových hmot se projevuje v několika dnech

navlhavost, která se pohybuje řádově v procentech. V technické praxi leží životnost nátěrových hmot běžně v rozmezí 1 až 3 roky v závislosti na agresivitě prostředí a odolnosti použité organické hmoty proti ztrátě vlastností v důsledku stárnutí. Proto je třeba provádět periodické kontroly stavu nátěrů nebo při použití vložených plastických fólií instalovat indikátory propustnosti.

Katodická ochrana, která se velmi osvědčila u zařízení uložených v zemi, se neprojevila v prostředí roztoků dusičnanů jako vhodná. Příznivější předpoklady má v těchto podmínkách ochrana anodická, která je založena na využití pasivity kovů. Chráněné ocelové zařízení je v tomto případě anodou a pomocná elektroda vložená do roztoku izolovaně od stěn zařízení je katodou. Povrch katody se běžně pohybuje pouze ve zlomcích procenta povrchu chráněného zařízení proti referenční elektrodě. Oblast potenciálů, při kterých se kov nachází v pasivním stavu je ohraničena ze záporné strany aktivitou a z kladné strany transpasivitou. V obou případech je potom korozní rychlost o několik řádů vyšší než v oblasti potenciálů odpovídajících pasivnímu stavu. Anodická ochrana je proto podmíněna spolehlivou regulací potenciálu chráněného zařízení. Pasivační proudová hustota nutná pro pasivování povrchu kovu je běžně o několik řádů vyšší než pasivní proudová hustota po dosažení potenciálů v pasivní oblasti. Pro režim pasivace zařízení je proto výhodné použít samostatného podstatně výkonějšího zdroje, než je nutné pro udržování provozního ochranného režimu.

Zásadním nedostatkem anodické ochrany je omezení její účinnosti pouze na tu část zařízení, která je pod hladinou elektrolytu. Nechráněná část nad hladinou, kde stěny jsou smáčeny vztlínajícím elektrolytem a kolísáním hladiny. Tím se dostává kov na smáčených a většinou rezavých stěnách do aktivního stavu, což se projevuje intenzivní korozí, provázenou často bodovým napadením.

Stav oceli ve styku s roztoky dusičnanů je v podstatě určován hodnotou pH roztoku. V oblasti nad pH 7 je povrch oceli pasivován, snížením pH pod 7 dochází k depasivaci následované spontánní korozí, kdy ani extrémním zvýšením pH se nedosáhne obnovení pasivního stavu. Naproti tomu při sledování účinnosti anodické ochrany ocelových nádrží s roztoky dusičnanů se ukázalo, že prakticky bez ohledu na pH roztoku dochází nad hladinou elektrolytu k intenzivní tvorbě korozních zplodin ve formě tmavého škráloupu na stěnách zařízení. Korozní zplodiny se tvoří nejdříve na nejvzdálenějších místech od hladiny, kam dosáhla vztlínající kapalina. To znamená, že anodická ochrana vyvolává korozi ocelových zařízení i v oblasti pH, kdy je uhlíková ocel bez anodické ochrany vyhovujícím konstrukčním materiálem.

Odstranění výše uvedených nedostatků řeší způsob kombinované protikorozní ochrany ocelových zařízení pro skladování nebo přepravu roztoků obsahujících dusičnany podle vynálezu, jehož podstatou je opatření stěn zařízení ochrannou vrstvou hydrofobních a nebo pro vodu omezeně propustných látek, které omezují přístup kapaliny k povrchu kovu nad hladinou. Povrch kovu pod hladinou je chráněn anodickou pasivací tak, že na stěnu zařízení se vodivě připojí kladné stejnosměrné napětí a na pomocnou katodu, umístěnou izolovaně v roztoku se připojí záporné napětí.

Při pasivačním režimu se vkládá mezi chráněné zařízení a pomocnou katodu ponořenou do roztoku obsahujícího dusičnan napětí v rozmezí 1,5 až 3 V. Průběh pasivace je indikován velikostí pasivačního proudu a zastavení jeho poklesu je signálem pro přepojení na ochranný provozní režim, kdy napětí mezi chráněným zařízením a katodou se nastaví na 0,6 až 2,0 V. Velikosti ochranného proudu

je využito k indikaci, popřípadě signalizaci stavu povrchu chráněného zařízení a při řádovém překročení nastaveného proudu potom i k automatickému přepojení na pasivační režim na předem nastavenou dobu 1 až 60 minut. Při zvýšeném vybočení nastavených hodnot pasivačního nebo ochranného proudu se uvede v činnost signalizace korozního napadení většího rozsahu, tzv. havarijního režimu, který se řeší vypuštěním kapaliny ze zařízení a jeho opravou.

Režim pasivace je výhodné provádět při postupném plnění zařízení roztokem o záměrně zvýšené hodnotě pH v rozmezí 7,5 až 10. Jako hydrofobních nebo pro vodu omezeně propustných látek se použije minerálních a silikónových olejů, a to jak ve formě nátěru stěn zařízení, tak ve formě souvislé vrstvy nad hladinou roztoku, s výhodou s přísadou inhibitorů typu stearanů nebo okta-decylaminu a nebo obdobně konzervačních prostředků na bázi maziv, vosků, silikónů, asfaltu a jejich směsí, nebo se použije běžných nátěrových hmot, zejména epoxidových, polystyrenových, polymerátových a plastisolových, nebo vložených plastických fólií, laminátů nebo keramických smaltů. Při vytvoření ochranné vrstvy pomocí prostředků s vysokým izolačním odporem, jako zejména při vyložení zařízení sklolaminátem, plastickými fóliemi nebo při použití smaltovaných plechů, se činnost anodické ochrany omezí po dobu životnosti těchto prostředků na kontrolu stavu ochranné vrstvy a teprve po ztrátě účinnosti nebo při nahodilém mechanickém poškození se automaticky uplatní protikorozní anodická ochrana zařízení pod úroveň hladiny roztoku. Naproti tomu při použití běžných nátěrových hmot se podílí anodická ochrana na účinnosti kombinovaného systému již po několika hodinách nebo dnech po naplnění zařízení roztokem obsahujícím dusičnany, a to i v oblasti pH 5 až 7, kdy u dosavadních postupů dochází po několika hodinách ke spontánní korozi ocelových zařízení. Při způsobu protikorozní ochrany podle vynálezu nemusí být dno zařízení opatřeno ochranným nátěrem, protože povrch kovu pod hladinou je anodicky pasivován ochranným proudem. Tato výhoda se může uplatnit zejména při provedení stěn zařízení ze smaltovaných plechů.

Způsob kombinované protikorozní ochrany podle vynálezu není vázán na použití referentní elektrody, protože vychází z experimentálně zjištěných vztahů mezi potenciálem chráněného ocelového zařízení a potenciálem pomocné katody v závislosti na hodnotách potenciálu mezi ocelovým zařízením a katodou v prostředí roztoků obsahujících dusičnany. Tím se proti dosud běžným způsobům snižují nároky na složitost a nákladnost zařízení pro anodickou ochranu.

Další výhodou způsobu protikorozní ochrany podle vynálezu je skutečnost, že pasivace povrchu oceli probíhá i pod ochrannou vrstvou. Po skončení pasivace zařízení se pohybuje ochranný proud při provozním ochranném režimu v desetínách až jednotkách mA/m^2 , tj. až o dva řády méně než při dosud běžných způsobech. To umožňuje použít jako zdroje pro pasivační i ochranný režim akumulátorů, čímž klesají nároky na dimenzování síťového usměrňovače. V případě použití ochrany zařízení na odlehlých místech je možné provádět výměnu dovozem nabitých akumulátorů nebo použitím telefonních suchých článků.

P ř í k l a d

Očištěná a suchá stěny ocelové nádrže se opatří nátěrem směsí silikonové pasty se stearanem vápenatým v poměru 10 : 1. Při natírání není zapotřebí používat žádných prostředků pro ochranu dýchacích cest a po skončeném natírání je možno ihned uvést zařízení do provozu. Do středu nádrže se izolovaně od stěn zařízení upevní nerezová trubka jako katoda a vodivě se spojí se záporným pólem dvou sériově spojených článků alkalických akumulátorů. Kladný pól baterie se přes měřicí přístroj

201 381

vodivě spojí se stěnou nádrže. Potom se do nádrže napouští roztok, obsahující dusičnan amonný, předem upravený na hodnotu pH 9. Napouštění se nastaví tak, aby hladina v nádrži stoupala rychlostí 5 až 10 cm za minutu. Po skončeném napouštění se sleduje proud odebíraný k pasivaci stěn nádrže. Nepřesáhne-li pokles proudu po jedné minutě 1 % předchozí hodnoty, je režim pasivace stěn nádrže prakticky ukončen a může být provedeno přepojení na provozní ochranný režim přepojením na jediný článek akumulátoru.

Po ustálení provozního ochranného režimu je hodnota proudu ukazatelem stavu stěn zařízení těsně nad hladinou, které jsou vždy nejvíce korozně exponovány. Překročení průměrné hodnoty ochranného proudu na více než desetinásobek signalizuje korozní napadení. Potlačení korozního napadení lze dosáhnout zvýšením hladiny nad poškozené místo, které se pasivuje buď ochranným proudem, nebo při rozsáhlejších poškozeních zapojením pasivačního režimu na dobu 1 až 60 minut. Trvalou opravu je vhodné provést po vypuštění nádrže mechanickým odstraněním korozních zplodin a natřením očištěného místa původní ochrannou směsí.

P ř e d m ě t v ý n á l e z u

1. Způsob kombinované protikorozní ochrany ocelových zařízení pro skladování nebo přepravu roztoků obsahujících dusičnany, vyznačený tím, že stěny zařízení se opatří ochrannou vrstvou hydrofobních a/nebo pro vodu omezeně propustných látek a po napuštění roztoku do zařízení se pasivují připojením kladného stejnosměrného napětí na stěnu chráněného zařízení a záporného napětí na izolovaně v roztoku umístěnou pomocnou katodu vložení napětí v rozmezí 1,5 až 3 V, přičemž zastavení poklesu pasivačního proudu je signálem pro přepojení na ochranný režim provozní, kdy napětí vložené mezi chráněné zařízení a pomocnou katodu se nastaví na 0,6 až 2,0 V a velikosti ochranného proudu se využije k indikaci, popřípadě k signalizaci stavu povrchu chráněného zařízení a při řádovém překročení průměrného ochranného proudu potom k přepojení na pasivační režim po předem nastavenou dobu 1 až 60 minut, popřípadě k signalizaci korozního napadení většího rozsahu.
2. Způsob kombinované protikorozní ochrany ocelových zařízení podle bodu 1, vyznačený tím, že při výchozím pasivačním režimu se zařízení postupně plní roztokem s obsahem dusičnanů, jehož pH se upraví na hodnoty v rozmezí 7,5 až 10, a to s výhodou působením amoniaku.
3. Způsob kombinované protikorozní ochrany ocelových zařízení podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že jako hydrofobních nebo pro vodu omezeně propustných látek se použije minerálních a silikonových olejů, a to jak ve formě nátěrů stěn zařízení, tak ve formě souvislé vrstvy na hladině roztoku, s výhodou s přísadou inhibitorů typu stearanů nebo oktadecylaminu a/nebo obdobně konzervačních prostředků na bázi maziv, vosků, silikonů, asfaltu a jejich směsí nebo se použije běžných nátěrových hmot, zejména epoxidových, polystyrenových, polymerátových a plastisolových nebo vložených plastických fólií, laminátů nebo keramických smaltů.