

ČESKOSLOVENSKÁ  
SOCIALISTICKÁ  
REPUBLIKA  
(19)



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

233441

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 16 09 83  
(21) (PV 6764-83)

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 23 F 15/00

(40) Zveřejněno 13 08 84

(45) Vydáno 15 08 86

(75)  
Autor vynálezu

BRENNER OTAKAR ing., CSc., ABUŠINOV ALEXANDR ing., PRAHA, KOSTKA JAN,  
PISEK, PRCHAL JAN, ČESKÝ KRUMLOV, ŠESTAUBER KAREL ing.,  
ČESKÉ BUDĚJOVICE

(54) Způsob protikoroziční ochrany kovových nádrží na sulfitový výluh

Vynález řeší způsob protikoroziční ochrany ocelových nádrží velkého objemu určených pro skladování sulfitových, zejména řídkých kalciumsulfitových výluhů. Do horních prostorů nádrže je ze spodní části nádrže stříkán sulfitový výluh, a to tak, aby došlo ke trvalému smáčení stěn nádrže nad hladinou skladovaného sulfitového výluhu. Ostřík může být prováděn s využitím v nádrži skladovaného a/nebo do nádrže ke skladování čerpaného sulfitového výluhu.

Vynález se týká způsobu protikoroziční ochrany kovových nádrží na sulfitový výluh, zejména velkoobjemových zásobních ocelových nádrží proti korozičnímu napadení.

Sulfitové výluhy odpadají v průmyslu papíru a celulózy při výrobě buničiny. Jedná se v podstatě o roztoky solí lignosulfonových kyselin, obsahující dále sacharidické podíly, organické a anorganické kyseliny a jejich soli. Sulfitové výluhy obsahují volný a volně vázaný oxid siřičitý, kyselinu sírovou včetně jejich solí.

Doposud se sulfitové výluhy skladují obvykle v dřevěných nádržích z modřínového dřeva nebo v ocelových nádržích. Ocelové nádrže jsou zhotovovány například z chrom-nikl-molybdenových ocelí různých typů. Ocelový plech je používán pro lepší těsnost nádrží a z konstrukčních důvodů. Volba materiálu nádrže závisí na druhu skladovaného sulfitového výluhu tj. vápenatý, amonný, sodný, hořečnatý apod. Přitom je zohledněn i způsob zokruhování výluhu. Obecně vede zvýšení stupně zokruhování ke zvýšení obsahu chloridových iontů. V silně zokruhovанных sulfitových výluhu je nutno proto použít ocelí s obsahem molybdenu nad 3 % hmotností. Nezahuštěné vápenaté sulfitové výluhy mají obvykle koncentraci 100 až 150 kg.m<sup>-3</sup> při hodnotě pH 2 až 3. Vápenaté sulfitové výluhy se neokruhují, neboť zpětné získávání vápníku a regenerace oxidu siřičitého jsou neekonomické. Vápenatý sulfitový výluh se neutralizuje na pH 4,8 v případě využití pro výrobu etylalkoholu nebo krmného droždí nebo neutralizuje při pouhém zahuštění na koncentraci 600 až 700 kg.m<sup>-3</sup> na vakuové odparce.

Zvláště při skladování řídkého vápenatého sulfitového výluhu v ocelových nádržích vzniká nebezpečí jejich korozičního napadení. Skladovací nádrže jsou obvykle řešeny jako velkoobjemové o velikostech od 200 do 800 m<sup>3</sup> s možností vzniku velkých volných prostorů nad kapalinou. Nádrže bývají stavěny jako beztlakové; přetlak či podtlak je vyrovnáván otvorem ve středu nádrže. Vzhledem k tomu, že sulfitový výluh obsahuje volný oxid siřičitý a volně vázaný oxid siřičitý, dochází při skladovacích teplotách 40 až 90 °C k uvolnění oxidu siřičitého do parního prostoru nádrže. Zde může dojít reakcí se vzdušným kyslíkem ke vzniku kyseliny sírové, která ulpívá na víku a stěnách nádrže a teplem stěn se zkoncentrovává.

Dochází tak ke vzniku nebezpečných koncentrací kyseliny sírové, a v důsledku toho ke korozičnímu napadení víka a stěn nádrže. Další možností korozičního napadení je strhávání kapiček řídkého sulfitového výluhu do horních prostorů nádrže, zejména při plnění nádrže horkým výluhem. Na teplých stěnách dochází až k odparu sulfitového výluhu za tvorby úsad. V přechodně vytvořeném slabém kapalinovém filmu je možná i oxidace oxidu siřičitého a vznik kyseliny sírové. Možný je i vznik kyseliny sírové a síranů ze sloučenin čtyřmocné síry disproportionační reakcí. Tento jev nastává zejména pod úsadami.

Společným výsledkem výše uvedených jevů je koroze zejména parních prostorů nádrže. Ve spodní části nádrže, kde jsou stěny trvale smáčeny sulfitovým výluhem, ke korozi nedochází. Kyselina sírová je zde udržována v rovnovážné koncentraci vylučováním síranu vápenatého. Vápník ve výluhu vázaný převážně na kyselinu lignosulfonovou má zde úlohu regulátoru obsahu volné kyseliny sírové.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob protikoroziční ochrany kovových nádrží na sulfitový výluh podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že se stěny nádrže nad hladinou výluhu průběžně nebo přerušovaně omývají řídkým sulfitovým výluhem. Tento výluh je přiváděn ze spodní části nádrže a/nebo je do nádrže čerpán.

Způsob protikoroziční ochrany nádrže podle vynálezu má výhodu zejména v tom, že dochází ke smývání kyseliny sírové, která je zkoncentrována na stěnách nad hladinou sulfitového výluhu, čímž se dosáhne vyšší životnosti horní i dolní části nádrže. Dále se sníží možnost vzniku úsad a s tím spojené lokální koroze pod úsadami. Další výhodou je, že pro stavbu

nádrže nemusí být volena ocel odolávající kondenzátům ze sulfitového výluhu s vysokým obsahem kyseliny sírové, to znamená ocel se zvýšeným obsahem molybdenu nad 3 % a postačí ocel s korozivzdorností odpovídající skladovanému sulfitovému výluhu.

#### Příklad 1

V zásobní nádrži o průměru 10 m a obsahu  $800 \text{ m}^3$ , zhotovené z chrom-nikl-molybdenové oceli s obsahem molybdenu od 2,0 do 2,5 % hmotnostních, je skladován sulfitový výluh následujícího složení. Koncentrace výluhu je  $120 \text{ kg.m}^{-3}$ ; obsah volného oxidu siřičitého  $0,5 \text{ kg.m}^{-3}$ ; volně vázaný oxid siřičitý  $4 \text{ kg.m}^{-3}$ ; sírany  $1,9 \text{ kg.m}^{-3}$ ; oxid vápenatý  $7,8 \text{ kg.m}^{-3}$ ; celková síra  $8,1 \text{ kg.m}^{-3}$ ; octová kyselina  $5,8 \text{ kg.m}^{-3}$ ; mravenčí kyselina  $0,5 \text{ kg.m}^{-3}$ ; pentoxy  $18,3 \text{ kg.m}^{-3}$ ; pH výluhu je rovno 2,1.

Nádrž je vybavena cirkulačním čerpadlem, které čerpá skladovaný sulfitový výluh v množství  $5 \text{ l.s}^{-1}$  do rotační trysky umístěné v horní části nádrže nad maximální hladinou výluhu. Takto je zabezpečeno trvalé smáčení stěn zásobní nádrže, čímž je omezena korozí stěn nádrže.

#### Příklad 2

V zásobní nádrži obsahu  $800 \text{ m}^3$  a průměru 10 m je skladován sulfitový výluh totožného složení jako v příkladu 1. Nádrž je zhotovena z chrom-nikl-molybdenové oceli s obsahem molybdenu od 2,0 do 2,5 % hmotnostních, víko nádrže je z oceli chrom-nikl-molybdenové od 2,5 do 3,0 % hmotnostních. Víko a stěny nádrže jsou diskontinuálně omývány do nádrže čerpaným sulfitovým výluhem po dobu 1 h s přestávkou 2 h v množství  $15 \text{ l.s}^{-1}$ . Umýváním stěn nádrže se předejde jejich koroznímu napadení.

#### PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob protikoroziní ochrany kovových nádrží na sulfitový výluh, zejména velkoobjemových zásobních ocelových nádrží proti koroznímu napadení, vyznačený tím, že se stěny nádrže nad hladinou výluhu průběžně nebo přerušovaně omývají řídkým sulfitovým výluhem, přiváděným ze spodní části nádrže a/nebo do nádrže čerpaným.