



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

201308
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 23 F 11/04

(22) Přihlášeno 03 08 78
(21) (PV 5104-78)

(40) Zveřejněno 29 02 80

(45) Vydáno 15 04 82

(75)

Autor vynálezu

BARTÁK RICHARD ing., OPAVA

(54) Způsob inhibice koroze kovových materiálů v kyselém agresivním prostředí o vysoké teplotě

Vynález se týká způsobu inhibice koroze kovových materiálů v kyselém prostředí o vysoké teplotě, zejména kovových aparatur pro hydrolyzní zpracování polysacharidických, bílkovinných, lignocelulózových apod. materiálů, popřípadě jejich směsí na jejich monomerní nebo jiné produkty.

Je znám způsob inhibice koroze kovů založený na použití směsných inhibitorů složených z většího počtu komponent, jehož příprava je složitá a jeho součásti jsou nákladné.

Zvláště reaktory v chemickém průmyslu, speciálně hydrolyzní aparatury jsou obvykle vyráběny ze slitin vzdorujících korozi, které, obsahující vysoký podíl drahých legovacích kovů, jsou velmi nákladné.

Proto jsou pro některé méně náročné účely aparatury a nádrže vyráběny z běžně dostupných slitin a opatřovány ochrannými povlaky, nátěry nebo smalty, které ovšem bývají křehké a snadno poškoditelné.

Jiným způsobem je chránění aparatur proti korozi jejich provedením z keramických materiálů opláštěných kovem, což je zavedeno u některých hydrolyzních aparatur, má však nevýhody nesnadné a vysoce pracné výroby zejména malých aparatur.

Vynález si klade za cíl nalezení takového způsobu inhibice koroze kovových materiálů proti působení kyselin, zvláště aparatur pracujících za zvýšených teplot, který by byl účinný, jednoduchý a nenáročný.

Podstata vynálezu spočívá v tom, že do kyselého agresivního prostředí je před jeho stykem s kovovým materiálem a/nebo během tohoto styku přidávána přísada exkrementů a/nebo jejich hydrolyzátu.

Dalším význakem je, že přísadu exkrementů tvoří jejich úsušky, popřípadě že přísadu hydrolyzátu tvoří jeho koncentrát.

Podle vynálezu je dále přísada exkrementů tvořena kejdou nebo tekutým hnojem hospodářských zvířat, s výhodou potom kejdou prasat.

Vynálezem lze při značně nízkých nákladech dosáhnout velmi účinné inhibice koroze kovových materiálů v kyselém agresivním prostředí o vysoké teplotě, zejména při hydrolyze polysacharidických látek jako je sláma, papír, kůra apod. za účelem výroby monosacharidů.

Je možno účinně chránit proti korozi i kovové části, popřípadě celá kovová zařízení při nižších teplotách, nedosahujících podmínek potřebných k hydrolyze, a to aplikací již vyrobeného hydrolyzátu.

V dalším budou popsány konkrétní příklady, z nichž je patrný vysoký inhibiční účinek koroze kovových materiálů při použití způsobu podle vynálezu oproti způsobu bez použití vynálezu. Složení těchto materiálů je uvedeno v tabulce č. 1.

Tabulka č. 1 — složení materiálů

	Materiál I	Materiál II	Titan	Běžná konstr. ocel
C %	0,10	0,15		maximálně 0,12
Cr %	17,5	19 až 22		17,0—20,0
Ni %	12,5	36 až 40		8,0—11,0
Mo %	2,25	4,5 až 6,5		
Ti %	0,0	0,0	99,5	0,45
Mn %	—	1,5		maximálně 2,0
Si %		1,5		maximálně 1,0

Příklad 1

V průtokovém hydrolyzáru z antikorozního materiálu I je hydrolyzován odpadní papír o sušiny 10 % při teplotě 180 °C, za přítomnosti kyseliny sírové o koncentraci 1 % hmot./o, tj. hmotnosti kyseliny na objem hmoty v hydrolyzáru.

Zařízení pracuje 24 hod. denně po dobu 5 dnů v týdnu.

Za těchto podmínek byl zjištěn úbytek materiálu hydrolyzáru 1,248 mg. cm⁻². hod⁻¹, což za dobu 1 roku představuje úbytek 9,36 mm tloušťky stěny hydrolyzáru, přicházející do styku s dyhydrolyzovaným materiálem.

Příklad 2

Za podmínek uvedených v příkladu 1 je k hydrolyzovanému materiálu přidána zahuštěná nebo sušená kejda prasat, takže výsledná sušina hydrolyzovaného materiálu je

tvořena 10 % sušiny papíru a 10 % sušiny kejdy.

Při podstatném zvýšení produkce monosacharidů o cca 40 % sníží se inhibičním působením tohoto postupu koroze $1,8 \times 10^4$ krát, tj. na 0,000071 mg cm⁻². hod⁻¹, takže roční úbytek stěny hydrolyzáru se oproti příkladu 1 sníží na 0,00052 mm; je tedy zanedbatelný.

Příklad 3

Ve stacionárním hydrolyzáru z tzv. běžné konstrukční oceli, viz tabulka 1, je vyráběno sacharidické krmivo pro hospodářská zvířata hydrolyzou slámy nebo kůry při teplotě 130 °C, za přítomnosti kyseliny sírové a koncentraci 1 % hmot./o a reakční době 3 hod. Pokud vnitřní stěna hydrolyzáru není chráněna nákladným nátěrem, vzdorujícím uvedeným podmínkám, činí při denním deseti-hodinovém provozu roční úbytek tloušťky stěny cca 30 mm.

Příklad 4

Za podmínek uvedených v příkladu 3 je k hydrolyzovanému materiálu přidáváno 20 % zahuštěného hydrolyzáru kejdy o sušiny 50 %.

Roční úbytek nechráněné vnitřní stěny hydrolyzáru se za těchto podmínek sníží $1,8 \cdot 10^5$ krát, tj. na 0,0002 mm, takže je prakticky zanedbatelný a odpadá nutnost použití speciálních a nákladných nátěrů.

Tabulka 2

Materiál	HCl %	Korozivní prostředí H ₂ SO ₄ %		Exkrem. %	Teplota °C	Reakce pH	Úbytek mater. mg.cm ⁻² . hod. ⁻¹	Označ. křivky v grafu
I	0,0	1	0,0		20	2,4	0,01	1
					70		0,11	
					103		0,75	
					130		1,47	
					190		1,62	
					230		1,70	
	0,0	1,3	98,7		120	2,0	0,00	2
					190		0,05	
					230		0,09	
	0,0	2,0	98,0		120	1,4	0,00	3
					190		0,15	
					230		0,22	
	0,2 1,0	0,5	0,0	0,0	100 130 190	—	0,00 0,00 0,00	4
II	0,0	1	0,0		100	2,4	0,00	1
					130		0,03	
					190		0,30	
					230		0,47	
	0,0	1,3	98,7		120	2,0	0,00	2
					190 230		0,00 0,08	

Pokračování tabulky

Materiál	HCl %	Korozivní prostředí H ₂ SO ₄ %	Exkrem. %	Teplota °C	Reakce pH	Úbytek mater. mg.cm ⁻² hod. ⁻¹	Označ. křivky v grafu
II	0,0	2,0	98,0	120 190 230	1,4	0,00 0,03 0,15	3
	0,2 1,0	0,5 0,0	0,0	100 130 190		0,00 0,00 0,00	4
	0,0	1,0	0,0	100 130 190 230	2,4	0,10 0,40 0,66 0,76	1
	0,0	1,3	98,7	130 190 230	2,0	0,00 0,00 0,05	2
Titan	0,0	2,0	98,0	120 190 230	1,4	0,00 0,03 0,10	3
	0,2 1,0	0,5 0,0	0,0	100 130 190	—	0,00 0,00 0,00	4

Výsledky měření účinnosti inhibice koroze materiálu I, II a titanu za a bez použití hydrolyzovaných exkrementů v prostředí různých koncentrovaných kyselin v závislosti na teplotě jsou zřehledněny v tabulce 2.

Koroze materiálů uvedených v tabulce 2 v závislosti na teplotě je znázorněna na grafu na připojeném výkrese.

Byla měřena účinnost inhibice koroze v závislosti na koncentraci kyseliny sírové při teplotě 180 °C za přítomnosti jednak pouze destilované vody, jednak destilované vody s přísadkou 10 hmot. % sušiny kejdy prasat, což je aktuální u hydrolyzních aparatur. Výsledky jsou shrnuty v tabulce 3.

Tabulka 3 Inhibice koroze působením exkrementů při 180 °C

Materiál	Koncentrace H ₂ SO ₄ %	Úbytek materiálu destilovaná voda	mg.cm ⁻¹ . hod. ⁻¹ destilovaná voda + 10 hmot.% sušiny pra- sečí kejdy	Snížení
I	0,5	0,3337187	0,0000244	1,4.10 ³
	1,0	1,2481606	0,0000710	1,8.10 ⁴
	2,0	1,5845070	0,0000695	2,3.10 ⁴
II	0,5	0,0321130	0,0000611	5,3.10 ²
	1,0	0,0931278	0,0000575	1,6.10 ³
	2,0	0,0979448	0,0000672	1,5.10 ³
Titan	0,5	0,0253165	0,0000354	0,7.10 ³
	1,0	0,0675105	0,0000464	1,5.10 ³
	2,0	0,1919831	0,0000401	4,8.10 ³
Běžná kon- strukční ocel	0,5	10,8510000	0,0001021	4,2.10 ³
	1,0	34,8638920	0,0001942	1,8.10 ⁴
	2,0	47,6473190	0,0001822	2,6.10 ⁴

Z těchto měření je zřejmé, že přísadka pra-sečí kejdy najde uplatnění zvláště tam, kde je umožněna jeho hydrolyza bez vztahu nebo negativního ovlivnění zpracovávaného materiálu, tj. při hydrolyze polysacharidických materiálů jako je sláma, papír a kůra pro výrobu monosacharidů ať k fermentačnímu, nebo jinému zpracování. Veškerá voda použitá k ředění používaných kyselin může potom být nahrazena tekutou prasečí kejdou, což přinese i značný prospěch při jejím hospodárném využití vzhledem k ochraně životního prostředí.

Hydrolyzát prasečí kejdy, ať v původní zředěné koncentraci nebo v případném zahusnění, najde upotřebení v ochraně kovových částí a zařízení při nižších teplotách, nedosahujících teploty potřebné k jeho hydrolyze například průmyslových nebo jiných chladičů, kapalinových topných systémů a dalších.

Jak vyplývá z uvedených příkladů, je pro dosažení velmi účinné ochrany materiálu, snižující korozi v závislosti na použitém materiálu tím více, čím je materiál méně odolný, o tři až pět řádů, nutné použití přísadky, která odpovídá 10 % sušiny prasečí kejdy.

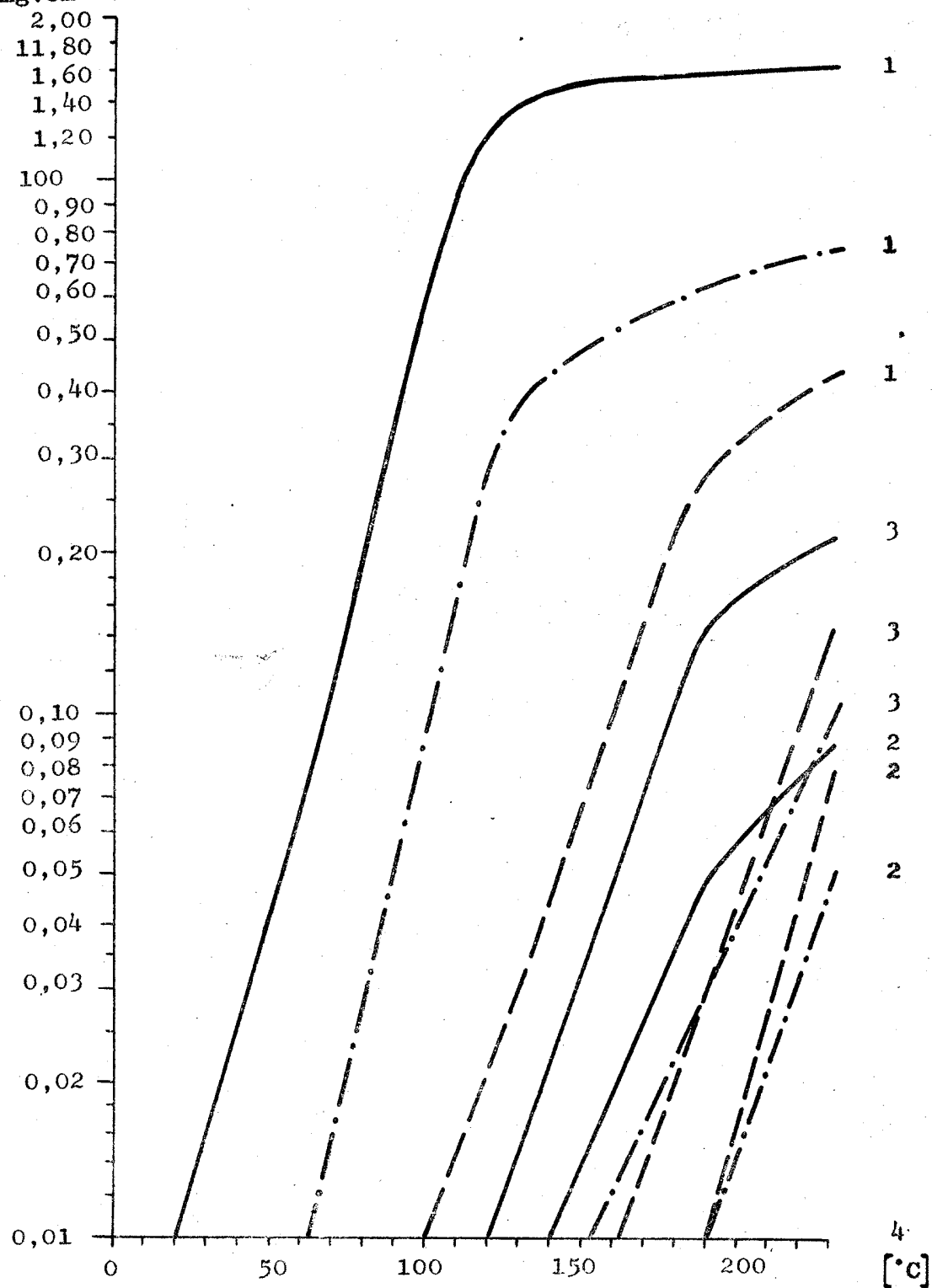
Je rovněž myslitelné aplikovat na stěny kovových aparatur, které mají být chráněny, úsušek hydrolyzátu krátkodobě, tj. jen po dobu, která je postačující pro dosažení požadované inhibice koroze na určitou dobu a před uplynutím této doby postup opakovat.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob inhibice koroze kovových materiálů v kyselém agresivním prostředí o vysoké teplotě, zejména kovových aparatur pro hydrolyzní zpracování polysacharidických, bílkovinových, lignocelulózových a jiných materiálů, popřípadě jejich směsí na jejich monomerní nebo jiné produkty, vyznačený tím, že do kyselého agresivního prostředí je před jeho stykem s kovovým materiálem a/nebo během tohoto styku přidávána přísada exkrementů a/nebo jejich hydrolyzátu.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že přísadu exkrementů tvoří jejich úsušky.
3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že přísadu hydrolyzátu exkrementů tvoří jeho koncentrát.
4. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že přísada exkrementů je tvořena kejdou nebo tekutým hnojem hospodářských zvířat.
5. Způsob podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že jako exkrementů se použije kejdy prasat.

1 výkres

úbytek
mg.cm⁻².hod⁻¹



— materiál I
- - - materiál II
- . - Titan

1 1% H₂SO₄
2 1,3% H₂SO₄ + 98,7% EXKR.
3 2,0% H₂SO₄ + 98,0% EXKR.
4 0,2%; 0,5% 1,0% HCl