



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

254914
(11) (B1)

(51) Int. Cl.⁴
C 23 F 11/04

(22) Prihlášené 11 12 85
(21) (PV 9117-85)

(40) Zverejnené 11 06 87

(45) Vydané 15 11 88

(75)

Autor vynálezu

KOMORA LADISLAV ing. CSc., PRIEVIDZA,
MACHO VENDELÍN prof. ing. DrSc., člen korešpondent SAV,
PARTIZÁNSKE, KOMOROVÁ EVA ing., PRIEVIDZA

(54) Spôsob zníženia korozívneho účinku organických kyselín

1

2

Spôsob rieši zníženie korózie zariadenia „nerezu“. Rieši zníženie korozívnych účinkov organických kyselín aj za prítomnosti anorganických kyselín a vody na nehrdzavejúcej ocele, kde prídavkom je aspoň jedna zlúčenina prvku zo skupiny prvkov meď, železo, molybdén, nikel, antimón, cín, arzén v množstve 0,001 % hmot. až 1 % hmot., počítané na kvapalnú fázu prostredia, pričom zlúčeniny prvkov sú oxidy, hydroxidy alebo soli kyselín slabších alebo rovnako silných ako kyseliny prostredia, kovový cín a zo soli železa len soli dvojmocného železa. Riešenie možno využiť pri príprave, izolácii, spracovaní organických kyselín, kde znižuje koróziu zariadenia tri- až stokrát. Všade tam, kde sa používa nerezové zariadenia a práce za prítomnosti organických kyselín.

Vynález sa týka zníženia korozívnych účinkov organických kyselín aj za prítomnosti anorganických kyselín a vody na nehrdzavejúce ocele.

Je známe, že pri výrobe, resp. spracovaní organických kyselín, najmä pri vyšších teplotách, je potrebné používať legované, či iné materiály z nehrdzavejúcej ocele, obvykle s veľkým obsahom chrómu, resp. chrómu a molybdénu [Donndorf R. a kol. (preklad z nemeckého originálu): Volba materiálu a protikorozií ochrana v chemickom priemysle, SNTL Praha 1980]. Najlepšie odolávajú korózii kyselinou octovou niklové zliatiny (NiFe220r22Mo) a titán, a to aj za prítomnosti oxidačných alebo redukčných prímiesí. Titán a tantal odolávajú najlepšie kyseline octovej všetkých koncentrácií až do teploty varu. Rozpustený kyslík a iné oxidačné látky majú pasivačný účinok na korozivzdornú oceľ. Tak rýchlosť korózie v technickej ľadovej kyseline octovej neprevyšuje 0,081 mm . rok⁻¹, zatiaľ čo prevyšuje 0,00 mm . rok⁻¹ materiálu X8CrNiMoTi18 11 [ČSN 17 348]. Odolnosť voči parám sa za prítomnosti kyslíka zvyšuje 2,6-krát. Podobne pôsobia aj iné oxidujúce látky, ako manganistan sodný, peroxid vodíka, dvojchroman sodný a ortuťnaté soli.

Korózia materiálov z nehrdzavejúcej ocele organickými kyselinami je nezriedka vyššia za prítomnosti vody ako v koncentrovaných kyselinách [Tabulky korózií odolnosti ocelí Poldi anticorr. Vydali Spojené ocelárny, n. p., Kladno (1970)]. Tak, zatiaľ čo pre koncentrovanú kyselinu octovú za varu materiály Poldi AK 1 [ČSN 17 021], AK 2S [ČSN 17 022], AK 3R [ČSN 17 023], AK 4R [ČSN 17 024] niekedy vyhovujú, pre kyselinu octovú o konc. 50 % hmot. nevyhovujú. Podobne, odolnosť AK 1Ni, AK 1Be [ČSN 17 041], AK V [ČSN 17 460], AK VN [ČSN 17 241], AK V8 [ČSN 17 240], AK VS 10 [ČSN 17 248] voči koncentrovaným roztokom je dobrá, za prítomnosti vody vyhovuje len zriedkavo. Kyseline mliečnej za varu odolávajú len výrobky Poldi AK VExtra [ČSN 17 346], AK VUltra [ČSN 17 352] a AK VSuper [ČSN 17 356], zatiaľ čo iné vyhovujú len niekedy. Pre kyselinu mravčiu za varu vyhovujú už len materiály AK VUltra [ČSN 17 350] a kyseline šťavelovej za varu len Poldi Akor [ČSN 17 252]. Vodnému roztoku kyseliny sírovej o konc. 5 % hmot. za varu vyhovuje len materiál Poldi Akor [ČSN 17 252], zatiaľ čo ostatné materiály z nehrdzavejúcej ocele buď nevyhovujú vôbec, alebo len čiastočne. Kyseline fosforečnej o koncentrácii 50 % hmot. za varu vyhovujú len materiály AK VExtra [ČSN 17 346], AK VUltra [ČSN 17 352], AK VSuper [ČSN 17 356]. Kyseline dusičnej o konc. 65 % hmot. za varu tiež vyhovujú len niektoré druhy materiálov. Ani v jednom prípade nie je odolnosť materiálov veľmi dobrá (klasifikačné číslo 0).

Ako inhibítory korózie kyslým prostredím sú známe chrómany, fosforečnany, dibenzyl-

sulfoxid, hexametyléntetramín, deriváty močoviny, pyridín, chinolín, amíny [Donndorf a kol.: Volba materiálu a protikorozií ochrana v chemickom priemysle, SNTL Praha, (1980)] a oxidačné látky. Ako sme sa však presvedčili niektoré z nich, napr. dusičnany a peroxidy po počiatočnej inhibícii, po 20 h nielenže už nepôsobia inhibične, ale naopak, zvyšujú koróziu v porovnaní s kontrolnými vzorkami materiálov bez prítomnosti oxidačných látok.

Inhibítory voči pôsobeniu organických kyselín nie sú vo všeobecnosti známe. Pre kyselinu šťavelovú je chránené použitie šťavelanu železitého ako zlúčeniny trojmocného železa [US patent 2 793 190]. Jeho použitie môže mať inhibičný účinok voči korózii nerezových materiálov, ale z hľadiska výroby resp. dostupnosti šťavelanu železitého je jeho použitie veľmi obmedzené.

Nakoľko korózia spôsobuje značné technické problémy a národohospodárske škody a na výrobu väčšiny zariadení chemických výrobní sú vhodné len vysokolegované materiály z nehrdzavejúcej ocele a navyše aj u týchto dochádza pomerne k značnej korózii a tým zníženiu životnosti, pokúsili sme sa nájsť také riešenie, ktorým sa výrazne zvýšila odolnosť nehrdzavejúcich ocelí, hlavne voči agresívnym chemikáliám.

Uvedené problémy rieši spôsob podľa tohto vynálezu.

Podľa tohto vynálezu sa spôsob zníženia korozívneho účinku organických kyselín i za prítomnosti anorganických kyselín a vody na nehrdzavejúcej ocele, uskutočňuje tak, že sa do prostredia obsahujúceho kyselinu alebo zmes kyselín jednorázovo alebo po častiach pridáva inhibítor korózie v množstve 0,001 až 1 % hmot., počítané na kvapalnú fázu prostredia, pričom inhibítorom je aspoň jedna zlúčenina prvku zo skupiny prvkov meď, železo, molybdén, nikel, antimón, cín, arzén, pričom zlúčeniny prvkov sú oxidy, hydroxidy alebo soli kyselín slabších alebo rovnako silných ako kyseliny prostredia, kovový cín a zo soli železa len soli dvojmocného železa.

Výhodou postupu podľa tohto vynálezu je technicky nenáročný a pritom výrazné zníženie korozívnych účinkov organických kyselín, ale aj ich zmesi s anorganickými kyselinami na nehrdzavejúce ocele. Viackrát sa predĺži životnosť zariadení a zvýši sa prevádzková spoľahlivosť a bezpečnosť výrobných procesov.

Spôsob podľa tohto vynálezu je veľmi jednoduchý a technicky nenáročný, nakoľko prídavok alebo prídavky prvkov alebo zlúčenín prvkov premenlivého mocnenstva i v malom množstve znižuje koróziu nehrdzavejúcich ocelí desať- i viackrát. Pritom množstvo inhibítora v korodujúcom prostredí je vhodné použiť v koncentrácii 0,001 až 1 % hmot., najlepšie však 0,01 až 0,2 % hmot., počítané na zmes obsahujúcu kyselinu. Po-

stup je zvlášť vhodný pri výrobe, rektifikácii, ako aj rafinácii kyselín a ich anhydridov, ako aj pri reakciách za prítomnosti reagujúcich, či generovaných kyselín.

Podľa tohto vynálezu ide o zníženie či potlačenie korozívneho účinku na nehrdzavejúcu oceľ, organickej a anorganickej kyseliny, organických a anorganických kyselín, pričom pod pojmom kyselina alebo kyseliny sa rozumejú aj anhydridy kyseliny, ako aj kyseliny vytvárajúce „in situ“, napr. chemickými reakciami. Korodujúce prostredie môže obsahovať z kvantitatívneho hľadiska v podstate len nekorodujúce látky a zlúčeniny, pričom koróziu spôsobuje len prímies aspoň jednej kyseliny, ktorá dokonca môže vzniknúť napr. hydrolyzou esterov so vzdušnou vlhkosťou, či oxidáciou aldehydov vzduchom ap.

Inhibítor korózie sa do prostredia obsahujúceho aspoň jednu kyselinu alebo zmes kyselín pridáva jednorázovo alebo po častiach, teda diskontinuálne, polokontinuálne alebo kontinuálne. Prítom pod jednorázovým pridaním rozumieme tiež predsadenie do prostredia či aparátu, do ktorého sa dodatočne privedie médium, obsahujúce a/alebo vytvárajúce kyselinu alebo kyseliny. V polokontinuálnych a kontinuálnych procesoch je vhodné inhibítor korózie pridávať samotne alebo spolu s východiskovými surovinami. Vhodnejšie, najmä ak ide o zlúčeniny, je ich dávkovanie spolu s východiskovou surovinou, v ktorej sa lepšie rozpúšťa.

Najvhodnejšie je použiť jeden alebo viac prvkov vo forme ich zlúčenín, ako oxidov, hydroxidov, uhličitánov alebo solí, prípadne koordinačných zlúčenín. Pri voľbe solí je vhodné voliť ich kvalitu v závislosti od druhu kyseliny, alebo zmesi kyselín, voči korozívnemu účinku, ktorých je zapotreby zariadenie chrániť. Prítom zásadne neodporúčame, a to je podstatou vynálezu, aplikovať soli silnejších kyselín, napr. anorganických, ak tieto nie sú prítomné v reakčnom prostredí, voči ktorému je treba zariadenie chrániť. Z uvedených dôvodov sa vyhýbame použitiu chloridov prvkov s premenlivým mocenstvom, prípadne síranov, ak sa zabráňuje korózii len napr. samotnou organickou kyselinou alebo zmesou len organických kyselín. Prítom treba však zohľadniť i rozpustnosť príslušnej soli vo vode alebo organickej kyseline, ktorej účinok korózie potláčame. Nerešpektovanie tohto postupu

by mohlo zaviniť, že predpokladaný inhibítor korózie v niektorých prípadoch by bol neúčinný alebo dokonca by mohol ešte koróziu zrýchliť.

Spôsob podľa tohto vynálezu sa dá používať v diskontinuálnom, polokontinuálnom, kontinuálnom zariadení. Vhodný je tiež aj na ochranu zariadení hlavne z nehrdzavejúcej ocele pri dlhodobom pôsobení korodujúcich médií, ako napr. pri skladovaní kyselín na ochranu zásobníkov, absorpčných kolón kyslých plynov ap. Prítom, ak sa jedná napr. o ochranu varáka destilačnej kolóny, stačí jednorázový prídavok inhibítora do varáka kolóny; inhibítor je stály, a teda má ochranný účinok až po výmenu násady varáka.

Uskutočnenie postupu podľa tohto vynálezu, ako aj ďalšie podrobnosti i výhody, objasňujú príklady, ktoré však nevyčerpávajú všetky možné kombinácie.

Pr í k l a d 1

V banke o objeme 200 cm³ opatrenej spätným chladičom a teplomerom sa skúšajú materiály z nehrdzavejúcej ocele podľa ČSN 17 246 a ČSN 17 347 na koróziu účinkom kyseliny octovej s prídavkami rôznych anorganických kyselín.

Podľa ČSN 17 246 materiál z nehrdzavejúcej ocele obsahuje menej ako 0,12 % hmot. uhlíka, menej ako 2,0 % hmot. mangánu, menej ako 1,0 % hmot. kremíka, 17,0 až 20,0 % hmot. chrómu, 8,0 až 11,0 % hmot. niklu, viac ako 0,36 % hmot. titánu. Materiál „nerez“ ČSN 17 347 obsahuje menej ako 0,12 % hmot. uhlíka, menej ako 2,0 % hmot. mangánu, menej ako 1,5 % hmot. kremíka, 16,0 až 19,0 % hmot. chrómu, 9 až 12 % hmot. niklu, 1,5 až 2,5 % hmot. molybdénu, viac ako 0,6 % hmot. titánu.

Skúšobné teliesko po zväžení (rozmery 40 × 10 × 1 mm, povrch 900 mm²) sa ponorí do 50 g roztoku kyseliny v banke po dobu 8 h. Teplota vyhrievacieho kúpeľa je 110 °C. Po 8 h sa obsah banky ochladí a teliesko sa odváži. Hmotnostný úbytok sa prepočíta na g · m⁻² · h⁻¹. Skúšky prebiehajú podľa množstva úbytku materiálu z nehrdzavejúcej ocele od 16 do 100 h. Dosiahnuté výsledky vplyvu prísad anorganických kyselín v kyseline octovej o konc. 50 % hmot., druhu a množstva inhibítorov na úbytok „nerezu“ ČSN 17 246 pri teplote 100 ± 0,2 °C sú prehľadne uvedené v tabuľke 1.

Tabuľka 1

Druh anorganickej kyseliny	Koncentrácia anorganickej kyseliny [% hmot.]	Prídavok inhibítora korózie druh	množstvo na kyselinu [% hmot.]	Úbytok materiálu [g . m ⁻² . h ⁻¹]
1	2	3	4	5
chlorovodíková	5,0	—	0,00	51,9
chlorovodíková	5,0	Cu ₂ O	0,20	30,5
chlorovodíková	5,0	Sn	0,20	23,1
fosforečná	5,0	—	0,00	0,550
fosforečná	5,0	Cu ₂ O	0,20	0,036
fosforečná	5,0	Sn	0,20	0,021
fosforečná	5,0	Fe ₂ O ₃	0,20	0,028
dusičná	65,0	—	0,00	0,605
dusičná	65,0	As ₂ O ₃	0,20	0,000
dusičná	65,0	Sb ₂ O ₃	0,20	0,000
sírová	5,0	—	0,00	50,5
sírová	5,0	Sn	0,20	0,15
sírová	5,0	As ₂ O ₃	0,20	0,31
sírová	5,0	Sb ₂ O ₃	0,20	0,18
sírová	5,0	CuSO ₄	1,00	0,05
sírová	5,0	CuSO ₄	0,10	0,05
sírová	5,0	CuSO ₄	0,01	0,06
sírová	5,0	Fe ₂ O ₃	0,05	0,06
sírová	5,0	CuSO ₄	0,001	0,10

Z výsledkov v tabuľke 1 vidno, že aj keď za prítomnosti kyseliny chlorovodíkovej oxid meďnatý a cín znižujú koróziu „nerezu“ na polovicu, predsa je len materiál korozívne pre také prostredie nevyhovujúci (úbytok materiálu nad 10 g . m⁻² . h⁻¹). Pri aplikácii prídavkov kyseliny fosforečnej je korozívna odolnosť veľmi dobrá (do 0,1 g . m⁻² . h⁻¹). Pri skúšaní prídavkov kyseliny dusičnej prídavok arzenu a antimónu umožňuje preradenie materiálu z odolnosti dobrej (úbytok materiálu 0,1 až 1,0 g . m⁻² . h⁻¹) na veľmi dobrú. Najvýraznejší je však účinok prídavkov inhibítorov korózie za použitia kyseliny sírovej, kde prídavky cínu,

oxidu arzenitého a oxidu antimonitého presúvajú materiál z nevyhovujúceho na dobrý a so soľami medi a zlúčeninami železa na veľmi dobrý.

Príklad 2

V zariadení špecifikovanom v príklade 1 sa odskúšava korózia materiálu z nehrdzavejúcich ocelí samotnými organickými kyselinami. Výsledky vplyvu organických kyselín, druhu a množstva inhibítorov na koróziu materiálov pri teplote 100 °C ± 0,2 °C sú uvedené v tabuľke 2 a 3.

Tabuľka 2

Druh organickej kyseliny	Koncentrácia organickej kyseliny [% hmot.]	Prídavok inhibítora korózie druh	množstvo na kyselinu [% hmot.]	Druh materiálu „nerez“	Úbytok materiálu [g . m ⁻² . h ⁻¹]
1	2	3	4	5	6
octová	50	—	0,0	17 347	0,55
octová	50	NiCO ₃	0,2	17 347	0,016
octová	50	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	0,2	17 347	0,032
octová	50	Fe ₂ O ₃	0,2	17 347	0,49
octová	50	NH ₄ VO ₃	0,2	17 347	0,76
octová	50	(CH ₃ COO) ₂ Cu	1,0	17 347	0,07
octová	50	(CH ₃ COO) ₂ Cu	0,1	17 347	0,08
octová	50	(CH ₃ COO) ₂ Cu	0,01	17 347	0,09
octová	50	(CH ₃ COO) ₂ Fe	1,0	17 347	0,09
mravčia	99,7	—	0,0	17 246	0,29
mravčia	99,7	Cu ₂ O	0,2	17 246	0,05
mravčia	80	—	0,0	17 246	2,38
mravčia	80	CuQ	0,2	17 246	0,05
mravčia	80	Fe ₂ O ₃	0,2	17 246	0,09
šťavelová	20	—	0,0	17 246	0,43
šťavelová	20	CuO	0,2	17 246	0,51
šťavelová	20	Fe ₂ O ₃	0,2	17 246	0,10
mliečna	100	—	0,0	17 246	0,70
mliečna	100	CuO	0,5	17 246	0,04
mliečna	100	Fe ₂ O ₃	0,5	17 246	0,24
octová	100	—	0,0	17 347	0,90
octová	100	vzduch	—	17 347	0,78
octová	100	CuO	0,2	17 347	0,11
octová	100	Cu ₂ O	0,2	17 347	0,08
octová	100	Fe ₂ O ₃	0,2	17 347	0,73
octová	100	(CH ₃ COO) ₂ Fe	0,2	17 347	0,03
octová	100	—	0,0	17 246	2,24
octová	100	vzduch	—	17 246	2,52
octová	100	CuO	0,2	17 246	0,14

Tabuľka 3

Druh organickej kyseliny	Koncentrácia organickej kyseliny [% hmot.]	Prídavok inhibítora korózie druh	množstvo na kyselinu [% hmot.]	Druh materiálu „nerez“	Úbytok materiálu [g . m ⁻² . h ⁻¹]
octová	100	Cu ₂ O	0,2	17 246	0,01
octová	100	Fe ₂ O ₃	0,2	17 246	2,25
octová	100	(CH ₃ COO) ₂ Fe	0,2	17 246	0,63
tereftalová	50	—	0,0	17 246	0,35
tereftalová	50	Cu ₂ O	0,1	17 246	0,10
maleinová	100	—	0,0	17 246	0,92
maleinová	100	Cu ₂ O	0,2	17 246	0,01
maleinová	100	Fe ₂ O ₃	0,2	17 246	0,01
maleinová	100	As ₂ O ₃	0,2	17 246	0,01
maleinová	100	—	0,0	17 347	0,31
maleinová	100	Cu ₂ O	0,2	17 347	0,01
maleinová	100	Fe ₂ O ₃	0,2	17 347	0,01
maleinová	100	As ₂ O ₃	0,2	17 347	0,01

Skúšky s kyselinou tereftalovou sa robia v sklenenej nádobe umiestnenej v autokláve pri teplote 280 °C a s kyselinou maleinovou pri teplote 180 °C. Ako vyplýva z výsledkov tabuľky 2 a 3, na zníženie korózie materiálu triedy 17 347 pri použití organických kyselín, najmä za prítomnosti vodných roztokov kyseliny octovej, kyseliny mravčej, kyseliny mliečnej, oxid meďný a oxid meďnatý, resp. soli medi, znižujú rýchlosť korózie desať- až dvestokrát. V prípade kyseliny tereftalovej je to 3,5-násobok. Pri použití kyseliny šťavelovej sa účinok neprejavuje, nakoľko šťavelany sú vo vode nerozpustné. V tomto prípade je výhodnejšie použiť zlúčeniny železa, t. j. oxidy, uhličitany, resp. soli železnaté.

Príklad 3

V zariadení podľa príkladu 1 sa odskúšava vplyv prídavkov inhibítorov, resp. potencionálnych inhibítorov korózie na koróziu nehrdzavejúcej ocele „nerez“ 17 246 a 17 347 za prítomnosti vodného roztoku kyseliny šťavelovej o koncentrácii 10 % hmot. pri teplote $100 \pm 0,2$ °C. Za dobu skúšok 40 hodín sú hmotnostné straty teliesok o povrchu 900 mm² od 0,0008 do 0,0253 g. Dosiahnuté výsledky vplyvu vodného roztoku kyseliny šťavelovej o koncentrácii 10 % hmot. a prídavkov inhibítorov v množstve 0,2 % hmot. (počítané na kyselinu šťavelovú) na koróziu nehrdzavejúcej ocele sú v tabuľke 4.

Tabuľka 4

Druh prípravku inhibítora korózie nehrdzavejúcej ocele	Druh ocele	Úbytok nehrdzavejúcej ocele [g . m ⁻² . h ⁻¹]
bez prídavku inhibítora	17 246	0,703
Sn	17 246	0,236
Sb ₂ O ₃	17 246	0,170
As ₂ O ₃	17 246	0,220
NiCO ₃	17 246	0,260
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	17 246	0,130
bez prídavku inhibítora	17 347	0,290
Sn	17 347	0,022
Sb ₂ O ₃	17 347	0,180
As ₂ O ₃	17 347	0,080
NiCO ₃	17 347	0,110
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄	17 347	0,080

PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob zníženia korozívneho účinku organických kyselín i za prítomnosti anorganických kyselín a vody na nehrdzavejúce ocele, vyznačujúci sa tým, že sa do prostredia obsahujúceho kyselinu alebo zmes kyselín jednorázove alebo po častiach pridáva inhibítor korózie v množstve 0,001 až 1 perc. hmot., počítané na kvapalnú fázu pro-

stredia, pričom inhibítorom je aspoň jedna zlúčenina prvku zo skupiny prvkov meď, železo, molybdén, nikel, antimón, cín, arzén, pričom zlúčeniny prvkov sú oxidy, hydroxidy alebo soli kyselín slabších alebo rovnako silných ako kyseliny prostredia, kovový cín a zo soli železa len soli dvojmocného železa.