

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA STROJNÍ
ÚSTAV PROCESNÍ A ZPRACOVATELSKÉ TECHNIKY

**PROTIKOROZNÍ OCHRANA STROJŮ A
ZAŘÍZENÍ**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2018

JAKUB DOUDA

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Douda** Jméno: **Jakub** Osobní číslo: **437283**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávající katedra/ústav: **Ústav procesní a zpracovatelské techniky**
Studijní program: **Teoretický základ strojního inženýrství**
Studijní obor: **bez oboru**

II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

Protikorozní ochrana strojů a zařízení

Název bakalářské práce anglicky:

Corrosion protection of machines and equipment

Pokyny pro vypracování:

- 1) Zpracujte rešerši zaměřenou na mechanismy koroze a protikorozní ochranu zařízení.
- 2) Pro vybranou technologii chemického nebo zpracovatelského průmyslu analyzujte potenciál koroze a možnosti protikorozní ochrany.

Seznam doporučené literatury:

Dle doporučení vedoucího práce.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

doc. Ing. Lukáš Krátký, Ph.D., ústav procesní a zpracovatelské techniky FS

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) bakalářské práce:

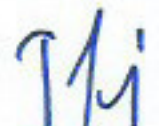
Datum zadání bakalářské práce: **23.04.2018**

Termín odevzdání bakalářské práce: **08.06.2018**


Platnost zadání bakalářské práce:



doc. Ing. Lukáš Krátký, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce



prof. Ing. Tomáš Jirout, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry



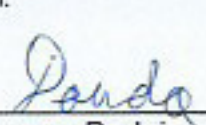
prof. Ing. Michael Valášek, DrSc.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Student bere na vědomí, že je povinen vypracovat bakalářskou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v bakalářské práci.

26-04-2018

Datum převzetí zadání



Podpis studenta

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Praze dne

.....
Jméno a Příjmení

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat svému vedoucímu bakalářské práce panu Ing. Lukáši Krátkému, Ph.D., za pomoc, cenné rady a poskytnutí literatury, důležité pro vypracování této bakalářské práce. Dále bych chtěl poděkovat svému dědečkovi Ing. Josefu Doudovi, který mi poskytl mnoho námětů a cenných informací přímo z provozu chemického průmyslu.

Anotační list

Jméno autora: Jakub

Příjmení autora: Douda

Název práce česky: Protikorozní ochrana strojů a zařízení v chemickém průmyslu

Název práce anglicky: Corrosion protection of machines and equipment

Rozsah práce: počet stran: 43
počet obrázků: 46
počet tabulek: 5
počet příloh: 0

Akademický rok: 2017/2018

Jazyk práce: čeština

Ústav: Ústav procesní a zpracovatelské techniky

Studijní program: Teoretický základ strojního inženýrství

Vedoucí práce: Ing. Lukáš Krátký, Ph.D.

Oponent:

Konzultant práce:

Zadavatel: Ústav procesní a zpracovatelské techniky, Fakulta strojní, České vysoké učení technické v Praze

Anotace česky: Tato práce je věnována korozi v chemickém průmyslu. V úvodu se zabývá obecným popisem korozního napadení. Dále se věnuje preventivním opatřením u vybraných strojů a zařízení používaných v chemickém průmyslu. Popisuje konkrétní problémy ve výrobě a možnost použití vhodných materiálů. Závěrem popisuje některé havárie, způsobené korozí.

Anotace anglicky: This work is devoted to corrosion in the chemical industry. In the introduction, it deals with a general description of corrosion attack. Furthermore, it describes preventive measures for selected machines and equipment used in the chemical industry. It also gives examples of specific problems in production and the use of suitable materials. Finally, some corrosive accidents are presented.

Klíčová slova: koroze, chemický průmysl, materiály

Využití: Studijní materiál, který prezentuje problémy s korozí v chemickém průmyslu.

Obsah

1	Motivace:	6
2	Rozdělení korozních dějů	7
2.1	Elektrochemická koroze	7
2.2	Chemická koroze	11
2.3	Ostatní typy koroze.....	12
3	Protikorozní ochrana	15
3.1	Obecné problémy koroze a protikorozní ochrana.....	15
3.2	Materiály.....	17
3.3	Vybrané korozní problémy	21
3.3.1	Korozní problémy čerpadel.....	21
3.3.2	Zásobníky a nádrže.....	23
3.3.3	Zařízení pro výměnu tepla.....	25
3.3.4	Koroze potrubí.....	27
3.3.5	Smaltované reaktory.....	29
3.3.6	Koroze destilační jednotky.....	31
3.3.7	Koroze platinových sít	33
4	Praktický příklad korozních problémů - výroba Kaprolaktamu	33
4.1	Technické parametry a použití	33
4.2	Historie.	34
4.3	Příklad korozních problémů, způsobených sírou	34
4.3.1	Kritická místa korozních problémů vlivem síry.....	35
5	Havárie v chemickém průmyslu způsobené korozí	38
5.1	Flixborough 1974	38
5.2	Výbuch dešťové kanalizace 1962.....	38
5.3	Výbuch vodíku 1964	39
5.4	Výbuch syntetického lihu 1974	40
6	Závěr	40
7	Seznam použité literatury.....	41



1 Motivace:

Koroze je škůdce, který v tichosti a nenápadně postihuje téměř všechny kovy, plasty i stavební materiály. Škody způsobené korozí jsou obrovské, proto se jim snažíme předejít. Může mít na svědomí i lidské životy. Korozí lze vidět prakticky všude, na oknech, mostech, pouličních lampách, automobilech aj. Koroze je velmi jednoduchý jev. Způsobuje ho sama příroda. Člověka svým způsobem trestá za to, že se naučil oddělovat některé atomy, které ona už miliony let téměř nerozlučně spojuje. Kovy se v přírodě vyskytují v podobě oxidů. Manuel Morcillo, ředitel španělského Národního výzkumného metalurgického ústavu, vysvětluje tento jev: "Tak, jako se o člověku říká, prach jsi a v prach se obrátíš, platí o kovech, že oxidy jsou a v oxidy se obrátí."

Při zavedení nového materiálu, který vyřeší některý problém minulosti, zásluhou další nové technologie se objeví problém nový. Proto bych se chtěl pokusit na konkrétním případě ukázat porovnání historického a současného antikoroziního řešení. U velkých chemických procesů se vyžaduje větší odolnost a hlavně trvanlivost při nepřetržitém provozu s odstavením přibližně jednou za rok. Proto se také v některých případech posuzují korozní úbytky tak, aby vydržely alespoň roční cyklus. V případech, kdy se očekává, že by zařízení nemuselo vydržet celý pracovní cyklus, je připraveno náhradní zařízení.

Cílem této práce je popis a následky koroze v chemickém průmyslu. V úvodu je poskytnut přehled jednotlivých druhů koroze a jejich důsledků. Dále jsou popsány nejčastější druhy koroze u vybraných zařízení a řešení používané při jejich ochraně. Uvádím také praktickou ukázkou koroze v chemickém průmyslu. Jde o Kaprolaktam, při jehož výrobě vstupuje do procesu síra se všemi svými korozními vlastnostmi. V závěru práce jsou popsány nežádoucí následky koroze – havárie.

Definice koroze

Koroze je samovolné, postupné rozrušení kovů či nekovových organických i anorganických materiálů (např. hornin i plastů) vlivem chemické nebo elektrochemické reakce s okolním prostředím. Může probíhat v plynech, v kapalinách, ale i v zeminách či různých chemických látkách, které jsou s materiálem ve styku. Toto rozrušování se může projevovat rozdílně, od změny vzhledu až po úplný rozpad. Hlavním činitelem koroze je atmosférický kyslík, dále anionty vzniklé z kyselin. Vodíkové ionty kyselin se nahrazují ionty kovu, čímž vznikají soli. Koroze je samovolné vzájemné působení mezi prostředím a materiálem, které má za následek znehodnocování materiálu. Projevuje se jako změna struktury materiálu, vzhledu, pevnosti, hmotnostní a rozměrové úbytky. [1]

Uskutečnitelnost koroze

Koroze může samovolně probíhat pouze tehdy, když energie původních složek korozního systému (prostředí a materiálu) je větší než energie korozních produktů. Nestabilita složek v daném systému je charakterizována velikostí úbytku volné entalpie (Gipsovy energie) ΔG korozní reakce probíhající v této soustavě. Velikost úbytku volné entalpie je tedy kritériem uskutečnitelnosti koroze. Podle změny volné entalpie lze posuzovat vliv jednotlivých podmínek na zvýšení nebo snížení pravděpodobnosti koroze a stanovit i podmínky, za kterých koroze nemůže probíhat (např. ochranná atmosféra, odkysličení vody, katodická ochrana). Hodnota změny volné entalpie je pro určitou chemickou reakcí závislá na koncentraci, resp. na parciálním tlaku reagujících látek a na teplotě. Proto lze uskutečnitelnost reakce charakterizovat diagramy zachycujícími závislost ΔG reakce na teplotě nebo na koncentraci reagujících látek. Tyto diagramy usnadňují předpověď uskutečnitelnosti koroze. [24]

2 Rozdělení korozních dějů

- 2.1. Elektrochemická koroze
- 2.2. Chemická koroze
- 2.3. Ostatní typy koroze

2.1 Elektrochemická koroze

Koroze v elektrolytech

Každou korozní reakci lze rozložit na dvě dílčí reakce: Oxidaci kovu – **anodickou reakci**
$$\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \quad (\text{rov. 2.1.1})$$

Redukci oxidačního činidla (tzv. depolarizátoru) z roztoku- **katodickou reakci**
$$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2 \quad (\text{rov. 2.1.2})$$

Anodickou reakcí je každá korozní reakce, při které je kov oxidován na ionty a která produkuje počet elektronů odpovídací valenci iontů. Jako katodická reakce se může uplatnit každá redukční reakce, která může za daných podmínek probíhat a jejichž rychlost je větší než rychlost zpětné redukce rozpustných iontů kovu.

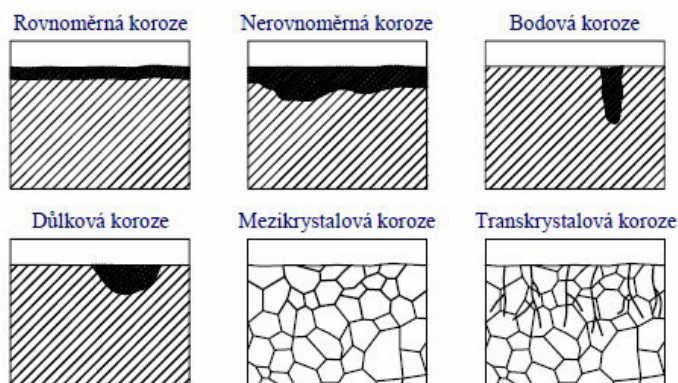
Vznik pasivity kovů. Kationty některých kovů se v prostředích s určitou hodnotou pH nebo v roztocích obsahujících některé anionty nerozpouštějí. Proto na povrchu kovu vznikají nerozpustné korozní produkty. Vrstva těchto produktů zpomaluje přímou reakci kovu s kyslíkem, s vodou nebo aniontem roztoku, jako je to např. u chromu:



Tento stav se nazývá **pasivita**, přechod do tohoto stavu jako pasivace. Typickým příkladem jsou AK oceli s vyšším obsahem Cr nad 12%. [24]

- **Rovnoměrná koroze**

Projevuje se rovnoměrným úbytkem materiálu po celém povrchu, který je ve styku s korozním prostředím. Z hlediska spolehlivosti zařízení je tento typ koroze nejpříznivější, protože umožňuje poměrně přesně stanovit rychlost úbytku materiálu a vzít v úvahu rizika a životnost součástí. Při navrhování potrubí, či nádob musí projektant počítat s přídavkem materiálu na korozi. [3]

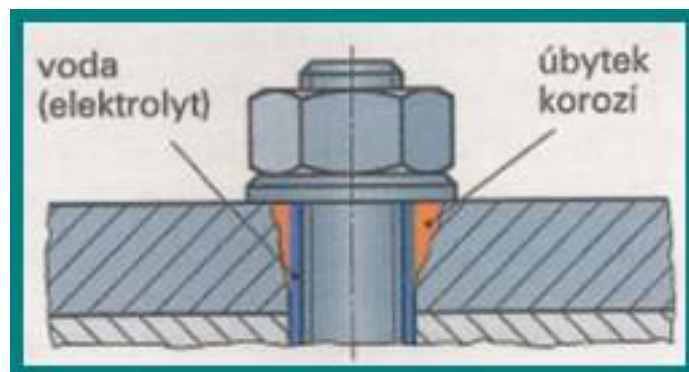


Obrázek 1 - typy koroze [4]

- **Nerovnoměrná koroze**

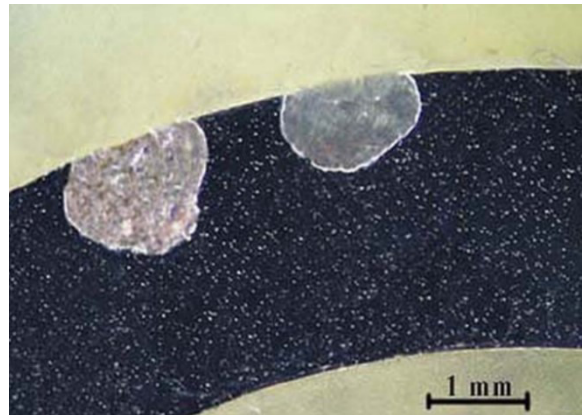
Je více nebezpečná, protože napadá materiál jen v určitém místě.

Štěrbínová koroze je druh korozního napadení, ke kterému dochází v místech, kde je malé množství elektrolytu částečně odděleno od velkého objemu vnějšího elektrolytu. Tyto polouzavřené prostory resp. štěrby, jsou například mezi dvěma plechy spojenými nýty, nespojitými svary, ve šroubových spojích, pod podložkami, pod těsněním, pod úsadami atd. Výchozím stavem vnitřního i vnějšího kovového povrchu je před vznikem štěrbinové koroze pasivita. Kyslík rozpuštěný v neutrálním vodném elektrolytu uvnitř štěrby je spotřebován katodickou reakcí a přísun dalšího je omezen tím, že roztok uvnitř štěrby je obtížněji vyměňován. Vzhledem k nedostatku oxidačního činidla se vnitřní povrch štěrby stává anodou, na níž převládá oxidace složek kovu. Elektrony uvolňované touto reakcí jsou odváděny kovem mimo štěrbinu, na místo, kde není omezen přístup rozpuštěného kyslíku k rozhraní kov/elektrolyt. Okolí ústí štěrby se tak stává katodou, na které se soustřeďuje průběh katodické reakce. Náboj kovových kationtů ve štěrbině je obvykle kompenzován migrací chloridových aniontů z objemu roztoku do štěrby a hydrolýzou iontů kovu se roztok uvnitř štěrby dále okyseluje. Agresivita roztoku uvnitř vzrůstá a vede k poškození původní pasivní vrstvy a tím i k aktivaci kovu na vnitřním povrchu a vzniku článku aktivní – pasivní. [2]



Obrázek 2 – štěrbinová koroze [5]

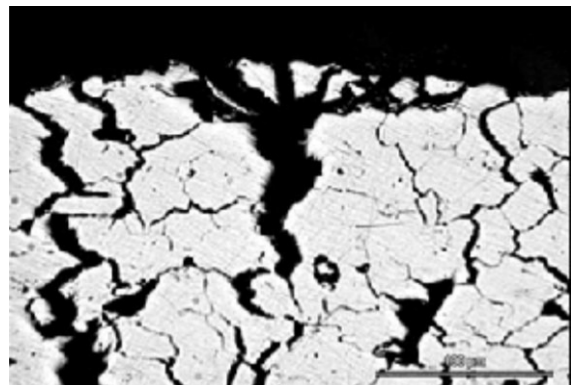
Bodová koroze (důlková) je lokální napadení jinak odolného pasivního povrchu korozivzdorných ocelí nebo hliníku a jeho slitin vznikající za přítomnosti látek lokálně porušujících pasivní vrstvu. Touto formou koroze vznikají v povrchu různě hluboké důlky, často s velice úzkým hrdlem. Lokálním porušením pasivní vrstvy dochází k bodovému napadení. Mechanismus bodové koroze je v podstatě shodný s mechanismem štěrbinové koroze, s tím rozdílem, že zárodek „štěrbiny“ vzniká samovolně na volném povrchu pasivního kovu nejčastěji v důsledku konkurenčního účinku hydroxylových (pasivační účinek) a chloridových (depasivační účinek) iontů. K iniciaci bodové koroze je zapotřebí dostatečná oxidační schopnost prostředí a přítomnost nepasivujících iontů, nejčastěji chloridových. [2]



Obrázek 3 – důlková koroze [4]

Korozní praskání vzniká při statickém zatížení (i v důsledku vnitřního pnutí) ve specifickém korozním prostředí a je charakterizováno snížením deformační práce nutné k porušení materiálu oproti namáhání v inertním prostředí. Trhliny často vycházejí z místa lokálního porušení pasivní vrstvy (např. bodové koroze) a šíří se ve struktuře kovu buď po hranicích zrn (interkrystalicky) nebo napříč zrny (transkrystalicky). Pokud dochází k cyklickému namáháním s tahovou složkou vzniká tzv. korozní únava. [2]

Mezikrystalická koroze je formou nerovnoměrného korozního napadení způsobeného u korozivzdorných ocelí snížením obsahu chromu v bezprostřední blízkosti hranic zrn, pod hranici snadné pasivovatelnosti. Lokální snížení obsahu chromu v korozivzdorných ocelích pod hranici snadné pasivovatelnosti 12 % vzniká precipitací karbidů s vysokým obsahem chromu na hranicích zrn při ohřevu v kritické teplotní oblasti, např. při svařování. Oblasti ochuzené o chrom korodují v agresivním prostředí přednostně. Zrna ztrácejí soudržnost a materiál mechanickou pevnost, aniž by došlo k pozorovatelné vzhledové změně. Karbidy a ochuzené oblasti vzniklé při zcitlivění lze vhodným tepelným zpracováním opět odstranit. Nožová koroze je druhem mezikrystalové koroze stabilizovaných korozivzdorných ocelí. Koroze po vrstvách (exfoliace) je mezikrystalovou korozi hliníkových slitin. [2]



Obrázek 4 – mezikrystalická koroze [4]

Selektivní koroze je přednostní rozpouštění některé ze složek slitiny, jejíž přítomnost je v kovu žádoucí. Častým příkladem selektivní koroze je odzinkování mosazi. Zinek, jakožto méně ušlechtilý kov slitiny, je více náchylný ke korozi a přechází do roztoku jak hydroxidovým, tak chloridovým mechanismem, zatímco měď rozpuštěná chloridovým mechanismem je vyloučena zpět hydroxidovým mechanismem v nekompaktním („houbovitým“) stavu. Selektivní koroze je pozorovatelná také u dalších slitin mědi např. s niklem, křemíkem nebo hliníkem. Vážné problémy způsobuje selektivní rozpouštění železa v šedé litině, jehož výsledkem je pórovitá struktura grafitu s podstatně horšími mechanickými vlastnostmi. [2]



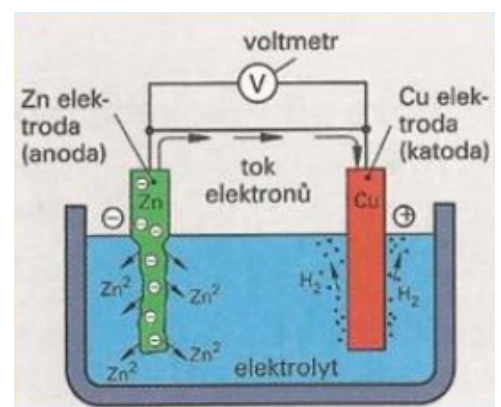
Obrázek 5 – selektivní koroze [4]

Erozní koroze vzniká v rychle proudícím prostředí a příčinou je velmi často zvýšení korozní rychlosti erozním porušováním pasivní nebo jiné ochranné vrstvy, která v mírně proudícím prostředí chrání kovový povrch před intenzivním aktivním rozpouštěním. Účinek erozního působení je zvyšován přítomností pevné nebo plynné fáze v proudící kapalině. Při erozní korozi musí být významný podíl anodického rozpouštění na celkovém úbytku kovu. Korozně-erozní účinky prostředí jsou závislé na geometrii korozního systému. Projevem erozní koroze jsou rýhy, vlnky, kapkovité a podkovovité důlky v povrchu kovu. Do této skupiny patří tzv. rázové napadení i kavitační koroze, bývá sem řazena poněkud nepatříčně i koroze třením. [2]



Obrázek 6 – erozní koroze

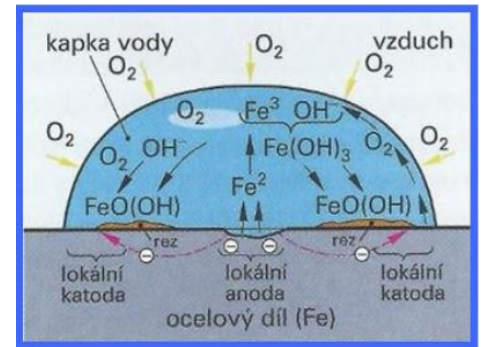
Galvanická koroze je způsobena vznikem galvanických a koncentračních článků. Vždy v sobě zahrnuje dvě dílčí reakce – anodovou a katodovou. Řídí se elektrochemickými zákony. Obě reakce jsou na sebe vázány a nemohou probíhat samostatně, pokud korodujícím kovem neprochází žádný vnější elektrický proud. Anodová reakce odpovídá oxidaci kovu, a tedy vlastní korozi. Katodová reakce, zvaná též depolarizační, odpovídá současné redukci některé oxidující složky roztoku, tj. buď vybíjení iontu vodíku (koroze s vodíkovou depolarizací) nebo redukci kyslíku rozpuštěného v elektrolytu (koroze s kyslíkovou depolarizací). Rychlost koroze může být řízena buď anodovou, nebo katodovou dílčí reakcí, popř. oběma současně. Anodové i katodové reakce představují tedy dohromady korozní děj a podle okolností mohou probíhat buď na téměř místě povrchu korodujícího kovu, nebo místně odděleně. [1][3]



Obrázek 7 – elektrochemická koroze [5]

2.2 Chemická koroze

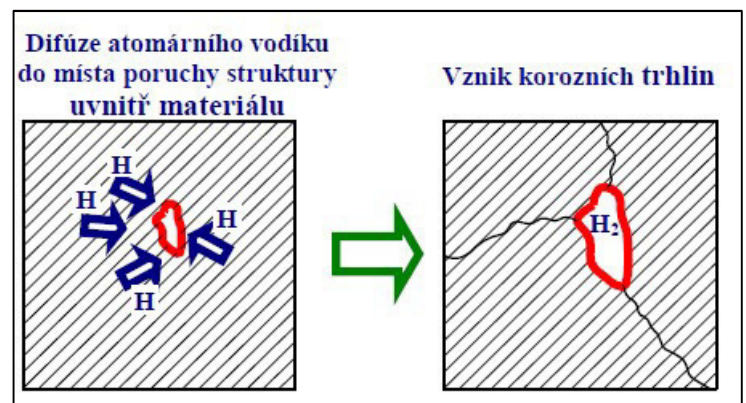
Je způsobena chemickými reakcemi bez účasti elektrolytu, řídí se zákony chemické kinetiky a zahrnuje zejména koroze v plynech a elektricky nevodivých prostředích. Korozní zplodiny se tvoří na místech reakce. Typické příklady jsou: oduhličení oceli a vodíková koroze. Nejčastěji jde o oxidaci kovu, zejména oceli, v prostředí přehřáté páry a při jeho ohřevu. [3]



Obrázek 8 – chemická koroze [5]

Vodíková koroze Nejvýznamnějším redukčním prostředím je vodík H_2 . Lze se s ním setkat při výrobě vodíku, hydrogenačních procesech (výroba syntetických benzinů, parní reforming, syntéza amoniaku, ztužování tuků, výroba plastů), při galvanickém pokovování (vývoj H_2), při moření ocelí. Příčinou koroze vodíku je jeho malá velikost vodíkového atomu H , který může pronikat do krystalové mřížky kovů. Tento děj se nazývá vodíková křehkost. Vzniká obvykle za teplot do $200\text{ }^\circ\text{C}$. Vodíkové atomy vzniklé vodíkovou disociací difundují do oceli a v drobných prostorech krystalické struktury kovů se spojují na H_2 a tím potřebují větší prostor (nemohou již difundovat zpět). Vzniká tak velký tlak, který způsobuje vznik průhybů a praskání materiálu uvnitř krystalické struktury. Nebezpečí je umocněno tím, že na povrchu není tento jev pozorován. Dojde tím ke snížení pevnosti materiálu.

Vodík také může za vysokých teplot způsobovat oduhličení ocelí, karbid oceli Fe_3C za teplot nad $550\text{ }^\circ\text{C}$ je rozkládán vodíkem dle stechiometrické rovnice $Fe_3C + H_2 = 3Fe + CH_4$. Proto se k hydrogenačním účelům používají speciální legované oceli, které nejsou náchylné k oduhličení. Metan nemůže z oceli vydifundovat, hromadí se v dutinách vznikajících rozpadáváním perlitu, roste jeho tlak a dochází ke vzniku puchýřů a trhlin. [3]



Obrázek 9 – schéma vzniku vodíkové koroze [4]

Oduhličení oceli má podstatný vliv na mechanické vlastnosti (pevnost, tvrdost) a chemické vlastnosti oceli má karbid železa Fe_3C . Reakcí s prostředím může docházet k rozkladu Fe_3C a v důsledku toho ocel ztrácí své výhodné mechanické vlastnosti. Tomu ještě napomáhá vznik plynných zplodin reakce, které porušují homogenitu materiálu. Příkladem je oduhličení oceli kyslíkem, které probíhá za vyšších teplot. Kyslík reaguje s karbidem železa například podle stechiometrické rovnice $Fe_3C + O_2 = 3Fe + CO_2$, nebo $2Fe_3C + 5O_2 = 6FeO + 2CO_2$. [3]

2.3 Ostatní typy koroze

Zahrnují korozi, která není způsobena ani chemickými, ani elektrochemickými činiteli. Patří sem například biologická koroze účinkem mikroorganismů nebo kavitace. [2]

Kavitace vzniká, pokud při proudění kapaliny v určitém místě klesne tlak (například vlivem zúžením profilu) pod hodnotu tenze par kapaliny, dojde ke vzniku a uvolnění parních bublin, které opět zaniknou v místech vyrovnání tlakových poměrů v kapalině. Probíhá-li zánik bublin v těsné blízkosti stěny, je materiál opakovaně velmi intenzivně namáhán mechanickými rázy, vzniklými při implozi bublin, čímž dochází k porušení povrchové struktury materiálu, které postupuje do hloubky a vzniká charakteristická houbovitá struktura. Kavitací jsou ohroženy především hydraulické stroje (oběžná kola čerpadel a vodních turbín, lodní šrouby). [3]



Obrázek 10 – kavitace lopatek

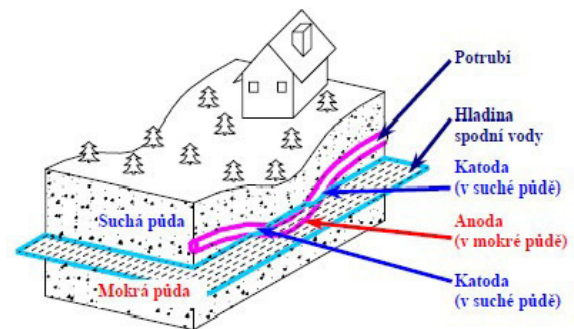
Koroze v oxidujících plynech. Oxidačně působící plyny reagují s kovem za vzniku vrstvy korozních zplodin. Vznikne-li souvislá kompaktní vrstva korozních zplodin, dojde k oddělení povrchu materiálu (kovu) a korozního prostředí. Ke styku kovu a prostředí může dojít pouze difúzí prostředí vrstvou oxidů. Vzhledem k tomu, že difúze je pomalý děj, dojde ke snížení rychlosti koroze. Vznikne-li nesouvislá heterogenní (porézní) vrstva korozních zplodin, nedojde k oddělení povrchu materiálu a korozního prostředí. Kov i prostředí jsou v přímém kontaktu a koroze probíhá stejnou rychlostí. Oxidující plyny (O_2 , CO_2 , SO_2 a podobně) jsou látky v plynném prostředí a jejichž účinkem dochází při reakci s kovem ke zvýšení oxidačního čísla. [3]

Koroze v redukujících plynech. Redukčně působící plyny reagují s nekovovými složkami uvnitř materiálu. Na povrchu nenalezneme reakční zplodiny, proto je tato koroze nebezpečnější. Do materiálu se plyny dostávají buď při výrobě slitin (například H_2) nebo difúzí z korozního prostředí. Redukující plyny (např. H_2 , amoniak NH_3 , N_2 a podobně) jsou látky v plynném skupenství, jejichž účinkem dochází při reakci s nekovovými složkami ke snížení (redukci) jejich oxidačního čísla. [3]

Koroze v elektricky vodivém prostředí. Principem koroze v elektricky vodivém prostředí je vznik a existence elektrochemického článku. Jak bylo uvedeno, elektrochemický článek je tvořen vodivě spojenými elektrodami anodou a katodou ponořenými v roztoku elektrolytu. Na anodě dochází k oxidaci materiálu, elektroda se rozpouští. Na katodě dochází k redukci. Probíhající elektrodová reakce může být zpomalována nebo dokonce zastavena (například reakčními zplodinami). Při reakci dochází k polarizaci elektrody. Děje, které naopak porušují ustavující se rovnováhu mezi elektrodami a elektrolytem a způsobí tak, že může dále probíhat elektrochemická reakce, se nazývají děje depolarizační. V případě korozního článku tedy koroduje ten materiál, který je anodou.

Aby koroze, tj. anodová reakce, mohla probíhat, musí být elektrony uvolněné anodickou reakcí odvedeny z místa reakce a nějakým způsobem spotřebovány. Spotřebovávají se katodickou reakcí. Elektrochemický potenciál může vzniknout v případě styku:

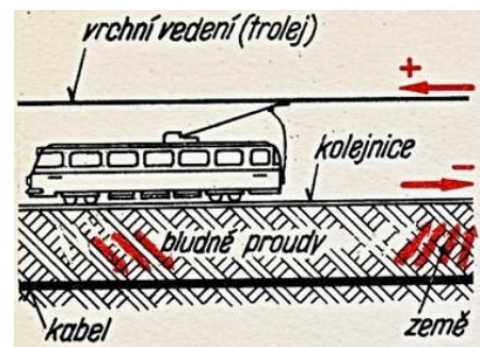
- Dvou různých kovů ponořených do roztoku elektrolytu (klasický galvanický článek)
- Dvou stejných kovů ponořených do roztoků elektrolytu o různé koncentraci (koncentrační článek)
- Dvou stejných kovů ponořených do roztoků elektrolytů o stejné koncentraci, ale rozdílné teplotě (teplotní článek) [3]



Obrázek 11 – koroze potrubí uloženého v zemi [4]

Teplotní korozní článek. Místně nerovnoměrné rozložení teploty způsobené nestejným tepelným tokem (například při chlazení, zahřívání, varu, kondenzaci apod.) vede ke vzniku termogalvanického článku. K tomuto jevu dochází v odpadkách, parogenerátorech, kondenzátorech v místě špatné nebo nedostatečné izolace u tepelně izolovaných nádob nebo potrubí. [3]

Koroze bludnými proudy. U kovových zařízení uložených v zemi dochází ke korozi v důsledku bludných proudů. Jedná se o proudy z vnějších zdrojů (například porušené kabely). Princip působení odpovídá činnosti elektrolytického článku. V místě, kde proud vstupuje do kovového zařízení probíhá katodická reakce. V místě, kde proud vystupuje ze zařízení probíhá anodická reakce a zařízení zde koroduje. Tato koroze způsobuje poruchy kovových potrubí, elektrických kabelů. [3]



Obrázek 12 – koroze bludnými proudy

Koroze mikrobiální (MIC - microbially influenced corrosion), nebo logicky širší koroze biologická nebo bakteriální vzniká v neutrálních prostředích, jako jsou vody a půdy, kdy dochází za přítomnosti nejrůznějších typů mikroorganismů ke stimulaci korozních procesů. [2]

Koroze plastů a pryží

Plastické hmoty dělíme podle mechanicko – fyzikálních vlastností na:

- Elastomery, které mají velkou pružnost v širokém rozmezí (kaučuk, pryž)
- Plastomery, které dělíme na termoplasty a termosety (PVC, PA, PE, PP)

Rozdělení PH podle chování při zahřívání:

- **Termosety** - se zvyšující teplotou se vytvrzují, nevratný přechod do netavitelného stavu (bakelit, umakart)
- **Termoplasty** - se zvyšující teplotou měknou až do taveniny, chemicky se nemění,
- při ochlazení tuhnou, vlastnosti se ohřevem mění vratně (PE, PVC, PMMA, PA, PS, PP, PTFE, PC)



Obrázek 13 – druhy plastů [4]

Rozlišujeme:

A. Stárnutí plastů je souhrn nevratných změn vlastností v daném okamžiku za daných podmínek v porovnání s vlastnostmi po výrobě

Faktory: Fyzikální vlivy (teplota, světlo, UV, radiace, atmosféra, mechanické namáhání),
Fyzikálněchemické a chemické vlivy (difúze, bobtnání, destrukce chemickou reakcí),
Biochemické vlivy (biologická koroze účinkem mikroorganismů, plísní)

a) Difúze

Difúze v plastech je snadnější než v kovech

Difundující látka ovlivňuje pohyb v makromolekulách = změny vlastností

b) Bobtnání

Difundující látka vytváří s makromolekulárními řetězci sekundární vazby = oddalování řetězců → změna objemu a vlastností

c) Destrukce chemickou reakcí

Difundující látka reaguje s plastickou hmotou, ke změnám dochází v důsledku chemického napadení polymeru nebo příměsí (zmýdelňování působením kyselin nebo hydroxidů, reakce s funkčními skupinami)

B. Degradace plastů je rozkládání polymerů, při kterém se makromolekula štěpí na menší částice

Způsoby: termická degradace – při tepelném namáhání bez přístupu O_2

fotodegradace – pod vlivem světla

a) **Depolymerace** – štěpení na monomer a nízké oligomery

b) **Destrukce** – odštěpování nízkomolekulárních produktů (HCl , H_2O)

[4]

3 Protikorozi ochrana

3.1 Obecné problémy koroze a protikorozi ochrana

Všechny druhy koroze vyjmenované a popsané v úvodu této práce se vyskytují v chemickém průmyslu. Je to, ale v některých případech komplikovanější, což je dáno podmínkami v chemických procesech. Drobné úniky různých chemikálií a malé poruchy, způsobují typickou korozní atmosféru. Tomu se musí přizpůsobit i protikorozi ochrana proti vnějšímu prostředí.

Dalším problémem je koroze způsobená výrobním procesem. Ta je ale mnohem závažnější, protože se během vlastního procesu často mění tlak, teplota a koncentrace reagujících látek a tím i korozní podmínky. Tomu se musí přizpůsobit i protikorozi ochrana, která začíná již při plánování výstavby chemické stavby. Velmi důležité je zařadit koncepci protikoroziho opatření do návrhu technologie. Ta musí obsahovat: materiál a jeho ochranu pro danou technologii, údaje o ztrátách materiálu a jeho sledování při provozu zařízení. K tomu se přidává i provozní spolehlivost, životnost, protipožární odolnost a hospodárnost řešení. Také se musí respektovat požadavky jednotlivých dodavatelů strojů a zařízení, technické normy a zákonné nařízení. Celá tato přípravná část je důležitá a rozhoduje často o úspěchu celé investice. Komplikací při stavbě nových zařízení a i při opravách starých je srovnávání technických dat, například jiné rozměry dle norem. Různí dodavatelé používají své technické normy (např. ČSN, EN, DIN, GOST, ANSI).

Úprava prostředí

Rychlost koroze závisí na vlastnostech prostředí a podmínkách, které lze ovlivnit např. úpravou teplotních a tlakových podmínek, rychlosti proudění - pokud to výrobní proces povolí. Příkladem je, když odstraněním kyslíku z roztoku se zmenší jeho oxidační mohutnost a sníží se hnací síla reakce, koroze probíhá pomaleji. U kovů s vyšším potenciálem počátku anodického rozpouštění lze touto úpravou korozi zcela zabránit. Na tomto principu je založena úprava vody pro uzavřené cirkulační systémy odkysličením. Dále se přidávají inhibitory, které zpomalují průběh katodické i anodické reakce. Úpravu prostředí můžeme provést i změnou elektrodového potenciálu a to dvojím způsobem: anodickou nebo katodickou ochranou. [24]

Hodnocení materiálu při rovnoměrné korozi

Stupeň	Staré hodnocení	Rychlost koroze (mm/rok) pro skupiny materiálů			
		Skupina I	Skupina II	Skupina III	Skupina IV
00	zcela dobrý	0,0000	0,000	0,00	0,0
0	vhodný	0,0125	0,08	0,13	0,23
1	podmíněně vhodný	0,0125	0,08	0,13	0,23
2	pro krátkodobé použití	0,03	0,15	0,30	0,80
3	nepoužitelný	0,05	0,25	0,50	1,4

I – drahé kovy: Au, Pt, Ag, tantal

II – drahé speciální materiály: titan, molybden, zirkon, NiMo30Fe, NiFe22Cr22Mo, NiCr30Fe

III – středně nákladné: korozivzdorné oceli a litiny, bronz, Al, Cu, Pb, Sn, Zn a jejich slitiny

IV – levné: nelegované a nízkolegované oceli, litá ocel, litina

Tabulka 1 - rychlost koroze [4]

Povrchová ochrana

- **Příprava povrchu:** Korozní odolnost kovových materiálů je do značné míry závislá na geometrii a čistotě povrchu. Proto se povrch předem různě upravuje, obvykle je úprava dvoustupňová. Nejprve se z povrchu odstraňují oleje a tuky, potom soli a korozní produkty. Následně se povrch zdršňuje dle požadavků další technologie. Například: broušení, kuličkování, pískování nebo kartáčování. Drsnost povrchu je dána podle předpisu pro druh povlaku (nátěry, smalty, difuzní vrstvy atd.)
- **Kovové povlaky:** Jejich funkce může být ochranná nebo ozdobná, nebo mohou dávat povrchu jiné vlastnosti (odolnost proti otěru, odrazivost světla nebo el. vodivost). Používáme kovové elektrolytické povlaky (zinek, kadmium, cín, olovo, měď, hliník)
- **Organické povlaky:** jsou hodně používané pro své dobré protikorozní vlastnosti a mohou se používat i v několika vrstvách. Také jejich spojení s chráněným kovem je dobře proveditelné (většinou se lepí) a mohou se tedy dobře přizpůsobit tvaru součásti.
 - Nejčastěji se používají **povlaky z plastů a pryží**, pryž se lepí jako měkká v jedné nebo více vrstvách a poté se vulkanizuje horkým vzduchem při teplotě 130 - 150°C.
 - Dále se používají **vrstvy tmelů a stěrkových hmot**, kterých je mnoho druhů, nejčastější jsou materiály na bázi polyuretanových pryskyřic vytvrzených za studena u nás známých pod názvem Balit. Používají se také pro lepení kyselinovzdorných obkladů.
 - **Nátěry** jsou nejrozšířenější povrchovou ochranou, mají ochranný i estetický účinek, obvyklá tloušťka nátěru je 200 – 300 μm. Tato tloušťka se docílí několika vrstvami danými předpisem výrobce barvy. Rozeznáváme barvy základní a krycí (asfaltové, chlorkaučukové, fenolformaldehydové, epoxydehtové, silikonové, akrylátové aj.).
- **Anorganické povlaky:** Dělí se do několika skupin, nejznámější jsou fosfátové konverzní povlaky a vyzdívký
 - **Konverzní povlaky:** Nejznámější jsou fosfátové vrstvy vznikající reakcí kovu s kyselinou fosforečnou nebo fosforečnany. Vytvoří se tím umělé vrstvy fosforečnanů, které ochraňují kov.
 - **Vyzdívký** se používají jako ochrana proti těžkým korozním podmínkám, abrazivnímu a tepelnému vlivu prostředí. Jako obkládací a vyzdívací materiály se používají kameninové bloky, kabřincové, čedičové a porcelánové dlaždice, ukládané do kyselino-vzdorných tmelů. Z hlediska konstrukce se rozlišují dva druhy vyzdívek:
 - a) jednoduché, kdy na chráněný povrch je do vrstvy tmelu uložena jedna vrstva vyzdívkového materiálu.
 - b) Kombinované, kdy je na chráněný povrch nanesena, nebo nalepena nepropustná izolační vrstva (např. pryž), další vrstva je izolační vyzdívký chráněná ještě obklady z porcelánu nebo kabřince. [24]

3.2 Materiály

Vybrané protikorozní materiály

V chemii se používají všechny druhy materiálů. Z hlediska koroze jde často o specifické problémy a je kladen veliký důraz na kvalitu a odolnost materiálu. Často se požaduje extrémní odolnost vůči chemikáliím. Vzhledem k vývoji techniky jsou největší úspěchy ve třech oblastech. Když vynecháme běžné materiály a starší plasty, jde především o použití nových typů AK ocelí, slitin titanu, plastických hmot a nových materiálů pro těsnění, které jsou také velice důležité. [22]

Měď

Při styku s atmosférou se pokrývá vrstvou měděnky, tj. zásaditého uhličitanu mědnatého, která ji chrání před povětrnostními vlivy. V oxidačním prostředí se na mědi vytvářejí vrstvy oxidů mědi, které jsou však nepevné a pórovité, takže měď nechrání. Z měkké a polotvrdé mědi se vyrábějí destilační a rektifikační zařízení a zásobníky pro potravinářský průmysl, výrobu alkoholu a kyslíku. Hojně se používají také její slitiny, označované jako: mosazi, bronzi. Měď je také součástí některých kovových slitin. (cena ≈ 350 Kč/kg) [3] [25]



Obrázek 14 – oxidace měděné kašny

Hliník

Na vzduchu a v oxidačním prostředí se pokrývá vrstvou oxidu hlinitého Al_2O_3 , která je tvrdá a nepropustná. Přes svoji malou tloušťku (přibližně $1\ \mu m$) však poskytuje dostatečnou ochranu před další oxidací. Někdy se též vrstva vytváří uměle v několikanásobné tloušťce tzv. eloxování hliníku. Čistý hliník se používá pro zařízení a potrubí, které jsou vystaveny jen mírným korozním účinkům a teplotám, a ve větší míře pro opláštění izolací. Korozní odolnost hliníku stoupá s jeho zvyšující se čistotou. Přísady manganu, křemíku a hořčíku zvyšují pevnost. Slitina $AlMg_3$ je vysoce odolná k slabě alkalickým roztokům, proto je optimálním materiálem pro tlakové nádoby do teploty $150^\circ C$. Potrubí z hliníku se používá zřídka. (cena ≈ 250 Kč/kg) [3] [25]

Nikl

Nikl a jeho slitiny jsou nepostradatelnými korozně odolnými, konstrukčními materiály pro chemický průmysl. Vyskytuje se převážně ve slitinách a má vysokou odolnost proti alkalickým roztokům. Jeho použití je však omezeno vysokou cenou, proto se často používají pro plátování plechů. Protože slitiny niklu dobře odolávají organickým produktům s obsahem kyseliny chlorovodíkové, osvědčily se u částí kolon atmosférické destilace benzínu. Ze slitin jsou známé: NiCu (monel), NiCrFe (inconel), a pro nejvíce namáhané součásti NiMoCr (hastelloy). (cena ≈ 500 Kč/kg) [25]

Titan

Je to vhodný konstrukční materiál pro všechny součásti chemických zařízení, například: zásobníky, výměníky, armatury a čerpadla. Má velkou odolnost proti různým druhům koroze a má širší oblast pasivity než některé AK oceli. Má nižší hmotnost a odolává teplotám do $500^\circ C$. Dobře se opracovává, ale jeho použití je omezeno jeho vysokou cenou. (cena ≈ 2500 Kč/kg) [25]

Austenitické korozivzdorné oceli

Korozivzdornost byla a je důležitým požadavkem na použití kovů v technické praxi. Současně s rozvojem průmyslu se začaly objevovat v metalurgii minulého století i oceli s vyšší odolností proti korozi. Bylo to zejména počátkem 20. století a to s použitím přísad, zejména chromu. Vývoj prudce pokračoval a dnes je sortiment nerezových ocelí velký.

Charakteristickou vlastností korozivzdorných ocelí je zvýšená odolnost vůči prostředí, ve kterém se vyskytuje jak chemická, tak elektrochemická koroze. Tato odolnost je založena na schopnosti tzv. pasivace povrchu oceli. Velmi tenká vrstva oxidů se vytvoří reakcí s okolním prostředím. Pasivity lze dosáhnout již při obsahu nad 13% Cr v tuhém roztoku, při kterém se na povrchu vytvoří vrstva oxidu chromitého.

To však neplatí ve specifických prostředích, jako jsou kyseliny chlorovodíkové a kyseliny sírové. Proto se kromě Chromu používají i další prvky, které zvyšují korozní odolnost, jako jsou: Ni, Mg, Co, Mo, W, Nb, Ti. [22]

Korozivzdorné oceli lze podle chemického složení a struktury a složení do tří základních skupin:

- 1) Feritické
- 2) Martenzitické
- 3) Austenitické

K nim patří i kombinace, jako: Feriticko-austenitické, Martenziticko-austenitické a Polo-feritické. Ačkoliv korozivzdorné oceli obsahují vysoké množství legur např. 12-30% Chromu, až 30% Niklu, nebo do 24% Manganu a další. Stejně se vždy jedná o slitinu železa s uhlíkem. [22]

- **Odolnost proti korozi**

Za běžných podmínek (působení atmosférického, či vodního prostředí) se s korozi u těchto ocelí téměř nesetkáme. Přesto při působení vysoce agresivních nebo mechanických a teplotních vlivů vzniká korozní napadení, kterému se musíme výběrem materiálu vyhýbat. Nejznámější jsou:

Mezikrystalová koroze, která vznikne na hranicích zrn odebráním Cr z přilehlých oblastí, až klesne jeho obsah pod minimální mez, vzniká například v roztocích kyseliny fosforečné, octové nebo chlorovaných rozpouštědel. Dále může vznikat při nesprávném svařování. Proti této korozi se používá především přísad Ti a Nb, nebo snížením obsahu uhlíku.

Bodová koroze, která vzniká při lokálním porušení pasivní vrstvy v místech, která nejsou homogenní a jsou zde např. nekovové vměstky, které prohlubují korozní důlek. Pro zlepšení odolnosti se přidává N, Cr a Mo.

Štěrbínová koroze má podobný charakter jako bodová a vzniká při nevhodných tvarech obrobku (záhyby, kouty). Odolnost se zvyšuje legováním Mo.

Koroze za napětí (korozní praskání) vzniká při působení vysokého mechanického namáhání (při válcování, svařování a ohýbání) [22]

- Přehled austenitických korozivzdorných ocelí a číselné značení
Podle obsahu uhlíku a legujících prvků můžeme austenitické oceli rozdělit:

- 1) Austenitické oceli bez molybdenu
- 2) Austenitické molybdenové oceli
- 3) Austenitické oceli s velmi nízkým obsahem uhlíku
- 4) Stabilizované austenitické oceli
- 5) Super-austenitické oceli
- 6) Austeniticko-feritické (DUPLEX) oceli

PŘÍRAZENÍ ZNAČEK OCELÍ ČSN ZNAČKÁM EN DLE NÁRODNÍCH PŘÍLOH ČSN EN - TŘÍDA 17

17 240	X5CrNi18-10	1.4301	X5CrNi18-10	1.4301	X5CrNi18-10	1.4301	/	/
17 241	X10CrNi18-8	1.4310	X10CrNi18-8	1.4310	X10CrNi18-8	1.4310	/	/
17 246	X6CrNiTi18-10	1.4541	X6CrNiTi18-10	1.4541	X6CrNiTi18-10	1.4541	/	/
17 247	X6CrNiTi18-10	1.4541	X6CrNiTi18-10	1.4541	X6CrNiTi18-10	1.4541	/	/
17 248	X6CrNiTi18-10	1.4541	X6CrNiTi18-10	1.4541	X6CrNiTi18-10	1.4541	X8CrNiTi18-10	1.4878
17 249	X2CrNi19-11	1.4306	X2CrNi19-11	1.4306	X2CrNi19-11	1.4306	/	/
17 251	/	/	/	/	/	/	X15CrNiSi20-12	1.4828
17 253	/	/	/	/	/	/	X10NiCrSi35-19	1.4886
17 346	X5CrNiMo17-12-2	1.4401	X5CrNiMo17-12-2	1.4401	X5CrNiMo17-12-2	1.4401	/	/
17 348	X6CrNiMoTi17-12-2	1.4571	X6CrNiMoTi17-12-2	1.4571	X6CrNiMoTi17-12-2	1.4571	/	/
17 349	X2CrNiMo17-12-2	1.4404	X2CrNiMo17-12-2	1.4404	X2CrNiMo17-12-2	1.4404	/	/
17 350	X2CrNiMo18-14-3	1.4435	X2CrNiMo18-14-3	1.4435	X2CrNiMo18-14-3	1.4435	/	/
17 352	X3CrNiMo17-13-3	1.4436	X3CrNiMo17-13-3	1.4436	X3CrNiMo17-13-3	1.4436	/	/
17 460	X12CrMnNiN18-9-5	1.4373	X12CrMnNiN18-9-5	1.4373	X12CrMnNiN18-9-5	1.4373	/	/

Tabulka 2 - značení ocelí dle ČSN EN pro třídu 17

- **Svařitelnost a úpravy povrchu**

Svařitelnost austenitických ocelí je určována hlavně vlastnostmi tzv. přechodového pásma, což je pásmo těsně vedle svaru, které se často vybarví. Tato pásma se po svařování musí mechanicky nebo chemicky odstranit, aby se zachovala korozní odolnost svarového spoje. To se provádí leštěním nebo mořením (kyselina solná nebo kyselina dusičná + voda). Vytvoří se znovu okysličená vrstva. [23]

Kovově čisté povrchy jsou základním předpokladem nerezových ocelí proti začátku koroze. Povrchy s okujemi je nejdříve nutné do tohoto stavu přivést, to se provádí: kartáčováním, broušením, tryskáním nebo mořením. To je předepsáno přímo normou. Lesklý a hladký povrch se používá především pro plechy a pásy s maximální tloušťkou 3 mm. Někdy se používá také jemně matný stav. Některé výrobky se na povrchu upravují pomocí olejového broušení, zejména výrobky pro potravinářský průmysl. Olejové broušení se také někdy používá u tváření povrchu kreslením různých vzorů k dosažení lepšího vzhledu. [23]

Galvanický článek, který je vyvolán heterogenitou (2 různé el. Vodivé materiály) nazýváme bimetalový článek, bimetalická koroze, někdy i zkráceně bimetal. Bimetal se ale užívá běžně u plátovaných materiálů, které se vyrábí (viz. Trubkovnice) z důvodů technických nebo úsporných. Pro tento druh je ale vhodnější: za tepla plátované oceli. U příkladu KL je řada nádrží a věží z plátovaných AK ocelí. Při správném svaření vydrží roky. (cena ≈ 350 Kč/kg)

Plasty

Jde zejména o polyolefiny, které vznikají polymerací olefinických uhlovodíků. Druhy: rPE (rozvětvený polyetylén), lPE (lineární polyetylén), PP (polypropylén). Tyto materiály jsou nejvíce používány v současném chemickém průmyslu, vyrábí se z nich potrubí, desky, armatury atd. Jsou velmi odolné proti různým chemikáliím, ale jejich použití je omezeno lineární roztažností [10]

Tepelná roztažnost		Teplota [°C]			
α [$K^{-1} \times 10^{-6}$]	Materiál	-30	0	+40	+80
	IPE	110	120	140	190
	rPE	145	190	290	450
	PP	65	105	140	170

Tabulka 3 - tepelná roztažnost vybraných plastů [10]

Pozn. Jde o roztažnosti čistých hmot, skutečné se liší podle množství přísad jednotlivých výrobců. Tepelná odolnost pro beztlaký stav je u: lPE +80°C, rPE +70°C, PP +100°C. Tyto dva základní plasty jsou doplněny novým materiálem PVDF (polyvinylidenfluorid), který má vylepšené fyzikální a chemické vlastnosti. Nejdůležitější je, že jeho oblast použití je od -40°C do +140°C a tím doplňuje použití plastů na teploty mezi PP a PTFE. [10] [11]

	PVC-U/PVC-C	PP	PE	PVDF
Odolné	Kyseliny a louhy	Kyseliny, louhy a slabá rozpouštědla		Kyseliny, oxidační média, rozpouštědla, halogeny
neodolné	Aromatická rozpouštědla	Oxidační kyseliny		Aminy, alkálie

Tabulka 4 - všeobecná chemická odolnost vybraných plastů [10]

Pozn. O PTFE se nezmiňují, protože je popsán v další kapitole: materiály těsnění

Materiály těsnění

V oblasti těsnících hmot došlo k největším změnám. Původně rozšířené těsnící hmoty na bázi azbestu jsou nahrazovány novými druhy těsnících hmot. Výběr nových těsnění je často z těchto materiálů: **EPDM** (etylén-propylén-kaučuk), **EPM** (kaučuk vyráběný kopolymerací etylénu a propylénu). Teplotní odolnost těchto materiálů je až do 150°C. Odolávají mnoha chemikáliím. Prodávají se pod obchodním názvem např. Vistalon. Další hojně užívanou těsnící hmotou jsou silikonové kaučuky. Jedním z nejznámějších materiálů na těsnění je PTFE (teflon) s teplotní odolností až 320°C a odolností proti většině chemických látek, ale pod vysokým napětím začíná téct, proto se používá ve velkém rozsahu jako povlaková folie různých těsnících hmot, jak kovových, tak skelných i laminátů. [10] [11]



Obrázek 15 – ukázka těsnění

3.3 Vybrané korozní problémy

3.3.1 Korozní problémy čerpadel

Čerpadla jsou jedním z nejdůležitějších strojů v chemickém průmyslu.

Návrh čerpadla

Požadované parametry se zadávají výrobci čerpadel včetně všech údajů o čerpaném mediu. Obvykle se to provádí pomocí formuláře, který musí zákazník vyplnit. Každý větší výrobce má vypracovanou svou materiálovou řadu pro různé chemikálie. Dodrží-li se správný postup, je použití čerpadla bezproblémové. Současná úroveň čerpací techniky je vysoká a výběr typů je také rozsáhlý. Výběr materiálu čerpadla se opět odvíjí od čerpaného média. Používají se různé druhy litiny, oceli, plastů, titanu, mědi jejich slitin. Nejpoužívanějším materiálem jsou antikorozi oceli. [6]



Obrázek 16 - Čerpadlo KSB s bočním vstupem NPSH

Těsnění hřídele

Jednou z nejdůležitějších součástí čerpadla z hlediska koroze je **ucpávka**. Návrh ucpávky se provádí podle druhu čerpaného média, a to zejména s ohledem na její agresivitu a znečištění mechanickými částicemi. Na utěsnění hřídele se používali dříve ucpávkové provazce z různých materiálů. Nyní se vesměs používají mechanické ucpávky, a to buď jednoduché, nebo dvojité. Oba typy se chladí protékající vodou, nebo se zaplavují odbočkou z potrubí výtlačku. Když obsahuje čerpaná látka krystalické zárodky, může chladicí voda ucpávky pronikat do spirály zpět. Mechanické ucpávky vyžadují přesnou montáž a řádné vyvážení rotujícího hřídele. Pro třecí kroužky se používají hlavně nerezové, grafitové a keramické materiály. Musí být velice přesně obrobena, broušena a lapována. Malé poškození u jednodušších ucpávek jde opravit a přelapovat. Přesné složení materiálu ucpávek bývá výrobním tajemstvím dodavatelské firmy. [6]

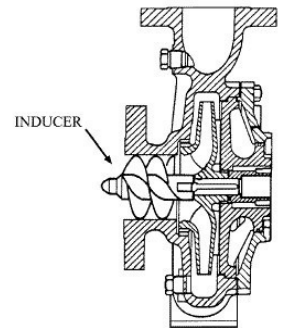


Obrázek 17 – mechanická ucpávka čerpadla

Kavitace

Dalším problémem čerpadel je **kavitace**. Ta může vzniknout špatným návrhem a umístěním čerpadla, nebo náhlou změnou provozních podmínek. Projeví se hlukem, chvěním a rázy v potrubí. Hlavní je posouzení celého problému. Kavítace vzniká mezi hranou oběžného kola a sacím hrdlem čerpadla. Rozdíl tlaku mezi těmito dvěma body se uvádí jako Δh , ale většinou se uvádí označením NPSH (Net positive suction head). Uvádá se výškou kapalinového sloupce a je součástí každého výkonového diagramu čerpadla. [6]

- Kavítace ,která je předem dána, se řeší různými konstrukčními úpravami, například **inducérem**. Ten je předřazen oběžnému kolu a bývá řešen podle potřeby výrobcem čerpadla. Dojde jím ke snížení Δh o 1- 2 m vodního sloupce. Obecně je řešením kavítace zmenšení sací výšky, volit odolnější materiál oběžného kola, nebo jej dokonce přestruovat. Nové řešení se objevuje u některých výrobců viz. obrázek KSB boční vstup NPSH.



Obrázek 18 - řez čerpadla s inducérkem

NPSH závisí na :

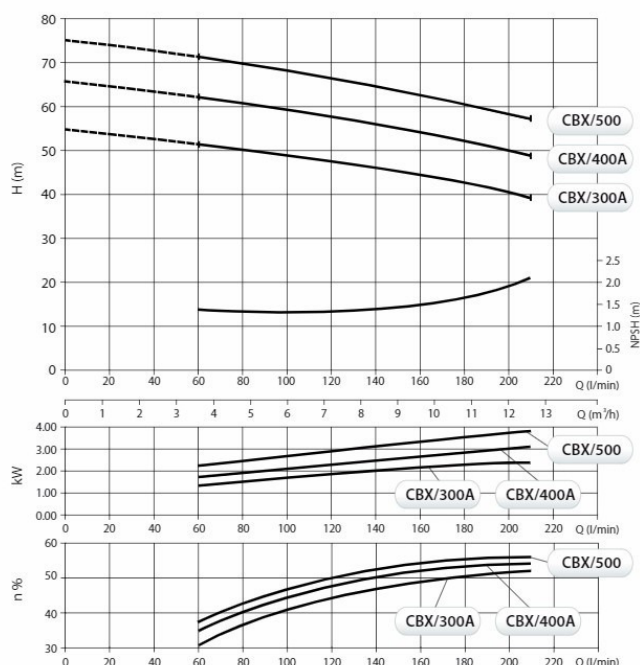
- a) konstrukci oběžného kola (zvláště na tvaru vstupní části oběžného kola)
- b) otáčkách čerpadla
- c) dopravovaném množství

NPSH nezávisí na druhu a teplotě čerpané kapaliny a mění se v rozsahu celé charakteristiky čerpadla [6]

- Z praktických důvodů se někdy kavitace řeší **vertikálními čerpadly**, pokud je to možné. Instalace těchto čerpadel je výhodná i z důvodů místa a úspor potrubí a armatur. Vertikální čerpadla mají hydraulickou část ponořenou v nádrži a klesání hladiny se udržuje regulací plovákem, nebo pro případ větší změny tlaku na sání čerpadla přívodem inertní atmosféry (dusík), který je i vhodný k zamezení úniku nežádoucích par do ovzduší. Dobrou vlastností je i to, že je ve stoupací trubce otvor, kterým přepadá čerpaná kapalina, kterou by musela těsnit ucpávka, podél trubky zpět do nádrže. Tato čerpadla jsou ale robustnější a těžká. Celá spodní část musí být vyrobena z kvalitního, korozi odolného materiálu. Jsou ale pro čerpání některých látek nutná. Viz. dále příklad čerpání kapalné síry. [6]



Obrázek 19 – vertikální čerpadlo



Obrázek 20 - výkonový diagram čerpadla

Obrázek ukazuje výkonovou křivku čerpadla, pod ní křivku NPSH a její charakteristický tvar. S rostoucím výkonem NPSH stoupá. Tři křivky znázorňují výkony při různém průměru oběžného kola stejného typu čerpadla.

3.3.2 Zásobníky a nádrže

Slouží jako skladovací zařízení pro suroviny, meziprodukty a hotové výrobky. Skladují se látky kapalné a plynné. Jednotlivé problémy se řeší podle charakteru výroby a vlastnosti skladované látky. Kromě druhu materiálu jsou rozhodující faktory i tlak a teplota média. Z tohoto důvodu rozdělujeme nádrže na beztlaké a tlakové nádoby, pro které platí zvláštní norma dle ČSN. Podle konstrukce rozlišujeme zásobníky na horizontální a vertikální. [osobní sdělení] [19]

Horizontální zásobníky

Jsou většinou menších rozměrů a ukončeny klenutými víky. Mají masivnější obvodový plášť a z tohoto důvodu je koroze u nich méně častá. Vyskytuje se pouze v místech svarů hrdel a průlezů. V případě vnějšího uložení může docházet ke korozi od atmosférických vlivů. Proto je důležitý i vnější nátěrový systém, zejména při jejich izolaci. Kvůli kontrole (u tlakových nádob) se izolace provádí jako snímatelná. Vzhledem k tomu, že materiál vertikálních nádob je často z AK ocelí a plastů jsou tyto nádrže spolehlivé. [osobní sdělení] [19]



Obrázek 21 - horizontální zásobník

Vertikální zásobníky

Jsou většinou jako skladovací, jak pro suroviny, tak pro výrobek. Jejich konstrukce je dána použitím a velikostí. Některé jsou velkých rozměrů, kde se k atmosférické korozi přidává i koroze vnitřní, obvykle nad hladinou média a obvodové napětí. Stěny válce jsou odstupňovány právě s ohledem na hydrostatický tlak. Nejvíce ohroženým místem je spojení rovného dna a obvodového pláště. Stejně jako u horizontálních nádrží hrdla a průlezy ve spodní části nádrže. Další místo ohrožené korozi je horní víko nádoby, kde dochází ke kondenzaci par média. Rozměry jdou dané skladovací kapacitou, od malých a po největší (např. plynojemy). Obvykle jde o nádoby beztlaké, s výjimkou hydrostatického tlaku, proto i obvodové stěny jsou z relativně slabší než u horizontálních. [osobní sdělení] [19]



Obrázek 22 - vertikální zásobník

Z bezpečnostních důvodů se v místech kolem připojení hrdel se plášť zesiluje lemem. U velkých nádrží vzniká často nebezpečí zborcení víka nebo obvodového pláště při byť jen malém poklesu tlaku nad kapalinou v nádrži. Musí být proto dostatečně odvětrány, obvykle přes vodní uzávěr. Podtlak, který zdeformuje zásobník, mohou způsobit čerpadla, ventilátory nebo náhlá kondenzace par uvnitř zásobníku. U nádrží z uhlíkových ocelí je opět důležitý vhodný nátěrový systém. V případě tzv. skladů surovin, kde je více zásobníků se musí zhotovit ochranná vana, odolná skladovaným látkám. Obvykle je její objem stejný jako největší skladovací nádoba. Ochranné vany se dělají i pro jednotlivé nádrže. Z důvodu ochrany okolí při porušení skladovací nádoby. [osobní sdělení] [19]

Kulové zásobníky

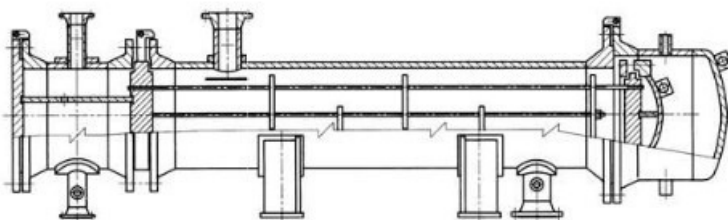
Chlór, čpavek, etylén, dusík, kyslík se skladují v zásobnících kulového typu. Tyto zásobníky jsou často namáhány větším tlakem, protože jsou obvykle velkých rozměrů, počítá se s jejich dilatací stěn ve všech směrech. Vyrábí se z nejkvalitnějších materiálů s větším korozním i bezpečnostním přídatkem. Jsou to zařízení podléhající ČSN 69 0010 tlakové nádoby stabilní. Musí být pravidelně zkoušeny na tlak a těsnost. Tyto zkoušky se provádí obtížně. Z vnější strany se musí odstranit izolace, provést kontrolu venkovních svarů defektoskopicky (rentgen, ultrazvuk). Vnitřní prohlídka zásobníku se provádí tak, že se zásobník napustí vodou, horním průlezem se technici dostanou na nafukovací člun a při postupném snižování hladiny provádějí vizuální kontrolu stěn zásobníku. Při zjištění korozního poškození se oprava provádí vybrušováním do ztracena. Poté proběhne tlaková zkouška. Výrobu a montáž kulových zásobníků smějí provádět jen firmy, které k tomu mají oprávnění. Nádoby mají bezpečnostní prvky, jako jsou: dálkové měření tlaku, teploty, pojistné zařízení. Podmínkou je umístění zásobníků do bezpečných prostor a dostatečná vzdálenost od obytných domů. Dostupné jsou železniční přípojky a silnice. Některé se v letních měsících musí chladit vodou. [osobní sdělení] [19]



Obrázek 23 - kulový zásobník

3.3.3 Zařízení pro výměnu tepla

Používané názvosloví: vařáky, ohříváče, přehříváče, odpařovače a topné registry, kondenzátory, deflegmátory, chladiče, dochlazovače a výměníky tepla. Mají jeden společný problém, a to je tepelná roztažnost. Jsou to vesměs trubkové aparáty. Jako nejmodernější zařízení se nyní prosazují tzv. deskové výměníky. Tepelná roztažnost je rozdílná i s ohledem na odlišné materiály použitelné u těchto aparátů a k tomu ještě různé tloušťky použitého materiálu. Základem každého trubkového aparátu je trubkownice a obvodový plášť, ten mívá v některých případech vlnovcový kompenzátor. Problémy způsobují také různé tlaky v trubkách nebo v plášti, které se někde velmi liší. U kondenzátorů se ještě někdy používá vakuum pro lepší nasávání par. Dalším problémem, a to zejména u delších trubkových svazků jsou nosné přepážky, které slouží k vytvoření křížového toku a současně zabraňují prohýbání trubek. Z hlediska koroze je problém u chladičů používaná chladicí voda, která je různě znečištěná z vodních toků a upravována je pouze filtrováním. Koroze se u všech těchto aparátů vyskytuje jako chemická, daná druhem média, jeho teplotou a koncentrací. Koroze u spojení dvou různých kovů a u trubek jde o korozi ve špatně provedených svarech a u válcovaných trubek i koroze pod napětím a zeslabením materiálu. Řada těchto aparátů je vzhledem k vysokým tlakům namáhána jako tlaková nádoba a řídí se dle ČSN. [20] [21]



Obrázek 24 - výměník s plovoucí hlavou

Nejdůležitější součástí všech trubkových aparátů je trubkovnice. Trubkovnice je nosný prvek tepelných zařízení, nejčastěji má kruhový tvar, výjimečně se používá obdélníkové nebo čtvercové tvary. Jsou obvykle vyrobeny ze silného materiálu, válcovaných plechů nebo výkovek. Obvykle se trubkovnice vyskytují ve dvojicích nebo jednotlivě u vysunovacích svazků (U-trubice). Trubkovnice jsou buď pevně spojené s pláštěm přivařením, nebo vložené, tj. stažené dvěma přírubami. Vložené se používají v případech, kdy nelze trubkovnici přivařit (omezená svařitelnost, nebo odlišný materiál pláště výměníku). Trubkovnice je zeslabená velkým množstvím otvorů pro trubky. V trubkovnicích bývají vyfrézované drážky, které rozdělují aparát na několik proudů. [20] [21]

Materiály trubkovic se volí podle použití a podle prostředí. Pro prostředí jsou například: voda, vodní pára, spaliny, vzduch, plyny a chemikálie. Proto jsou vybírány konstrukční oceli tříd 11, 12, 13, 17. Uplatňují se i další kovy jako je hliník, měď, titan a jejich slitiny. Specialitou jsou trubkovnice plátované, kde čelní plocha trubkovnice, která přichází do styku s agresivním médiem s vyšším rizikem koroze se vyrábí z austenitické korozivzdorné oceli třídy 17 a zbylá část je z konstrukční oceli třídy 11 (např. 5 mm austenitické oceli a 40 mm konstrukční oceli). Konstrukční návrh vychází z předpisu pro tlakové nádoby. Tento způsob kombinace materiálů se používá nejen pro chemikálie, ale i pro případy, kdy se trubkovnice setkává se znečištěnou chladicí vodou. [20] [21]

Koroze pláště výměníků vzniká ve svaru při jiném složení materiálu trubkovnice a pláště. Tepelná roztažnost pláště se řeší vlnovcovým kompenzátorem, který je slabšího provedení a je korozně méně odolný, proto je největší riziko koroze právě u něj. Korozí kolem vstupních a výstupních hrdel se zabráňuje ochranným límcem, který zároveň i zpevňuje plášť v místě přivaření hrdla. Nedílnou součástí bývají hluboká klenutá dna. U vodorovně uložených výměníků platí podmínka odizolování podpěr z jiného materiálu od pláště, z důvodu vzniku korozního článku (obzvláště u barevných kovů). [20] [21]

Některé další problémy jsou řešeny u aparátů destilační kolony. Samostatnou kapitolou a pokrokem v této oblasti jsou deskové výměníky, které jsou více popsány v kapitole o výrobě kaprolaktamu.



Obrázek 25 - trubkový výměník



Obrázek 26 - trubkovnice trubkového výměníku

3.3.4 Koroze potrubí

Popis

Potrubí v chemickém průmyslu spojuje různá chemická, výrobní a expediční zařízení, proto se u něj vyskytují různé druhy koroze z uvedeného přehledu. Koroze v potrubí je ještě ovlivněna teplotou, rychlostí proudění a abrazí, pokud se v dopravovaném médiu vyskytují pevné části. Přistupuje k tomu i tepelná roztažnost a tím přídavné síly, které způsobují různá napětí. Proto je potrubí často izolováno různou izolací pro udržení potřebné teploty media a zamezení tepelných ztrát. Velice komplikovanou situací je tzv. duplikované potrubí. [12]

Bezpečnostní problémy: Měří se tloušťka stěny a měří se za určité období (rentgen, ultrazvuk). Místo měření se označí do schémat a vybírají se místa s největším rizikem úbytku materiálu. Pro velmi agresivní média (kyseliny) se musí instalovat alespoň v místech, kde se pohybují pracovníci, ochranné vany. Korozní problémy u potrubí se například více projevují ve vlnovcových kompenzátorech. Korozní napadení od různých jevů proudění má často charakter kavitace, proto se musí kontrolovat doporučená rychlost proudění, která bývá u kapalin do 2m/s, u plynů do 20m/s. [12]

S ohledem na tlak a bezpečnost provozu se navrhuje potrubí podle platných norem, a to tak, že vždy o jeden řád vyšší než je tlak média. Např. pro tlak 1MPa média se obvykle navrhuje PN25. Normalizované rozměry jsou stanovené podle řady vyvolených čísel. Rozměry se uvádí buď formou DN/PN, nebo vnějším průměrem potrubí a tloušťkou stěny ($\varnothing 22 \times 2,5\text{mm}$). [12]

Opatření proti korozi u potrubí:

- a) **Nadzemní rozvody (potrubní mosty):** Nutno je dodržet určitou úroveň výšky nebo spád do potřebného místa, aby nevznikaly místa, kde by se mohla zadržovat nečistota. U otápených potrubí na potrubních mostech se dodržuje předem stanovená délka a po přibližně 50-ti metrech se musí zhotovit svod kondenzátu. Důležitá je i kompenzace roztažnosti potrubí od tepelných účinků (viz. Obr.) (lyra, smyčka, vlnovce, pístový kompenzátor). Důležitým faktorem je i zavěšení podpory, nebo kluzné podpory, umístěné podle normy. Pozor na dva druhy materiálu (př. AK ocel a uhlíková podpěra), podle ČSN se musí vložit pod objímku podpěry pásek z AK plechu, aby nevznikala koroze na potrubí. Také se musí dbát na spojovací šrouby, které by mohly tvořit korozní články. U ocelových potrubí je pro atmosférické prostředí vhodné zvolit vhodný nátěrový systém. Liší se i nátěry pod izolaci. Dále se musí dbát na uzemnění u těchto nadzemních rozvodů. Potrubí z plastu menších průměrů se na potrubních mostech ukládá buď do kovové vany, nebo do kovových úhelníků, kvůli průhybu. Totéž se provádí i pro potrubí z olova. [12]



Obrázek 27 - potrubní most

- b) Potrubí uložené v zemi:** Jsou to propojení vzdálených objektů, nebo dokonce jednotlivých chemických továren. Dopravují se jím většinou suroviny jako je ropa, plyn, a další produkty. Toto potrubí je vystaveno zemní korozi a bludným proudům. U větších vzdáleností (desítky, stovky kilometrů) se musí pro případ havárie zhotovit uzávěry, kterými se část potrubí odstaví k opravě. Ochrana proti korozi pomocí katodové ochrany. [12]



Obrázek 28 - barevné značení potrubí

- c) Kanalizace:** V chemickém průmyslu má velký význam, většinou jsou nejméně 2 druhy a to: kanalizace dešťová a kanalizace chemická. Dešťová kanalizace je obvykle z litiny nebo keramických potrubí a musí být dokonale oddělena od kanalizace chemické. Chemická kanalizace bývá často vedena na povrchu jako otevřené kanály a končí vždy v chemické čistírně odpadních vod. Někdy mohou být chemické odpady rozdělené do více proudů. [12]

Materiály potrubí používané v chemii:

Strojní uhlíková ocel, AK oceli dělené do 4 skupin, ostatní kovy (měď, olovo, hliník, titan), plastické hmoty (PE, PP, PVDF, PVC, PTFE), porcelán, sklo

Pro velkou složitost propojení a pro přehled se používá označení potrubí viz obrázek a tabulka. [10]

Pracovní látka	Barva pruhu a štítku		
	Název odstínu	Číslo odstínu	
		ČSN	RAL
Voda	zeleň pastelová světlá	5014	6018
Pára vodní	šed' pastelová	1010	7035
Vzduch	modř světlá	4400	5015
Plyny hořlavé	žluť chrom. střední	6200	1003
Plyny nehořlavé	žluť chrom. střední	6200	1003
Kyseliny a látky povahy kyselé	fialová střední	3500	4008
Zásady a látky povahy zásadité	fialová střední	3500	4008
Tekutiny hořlavé	hněd' kávová	2320	8024
Tekutiny nehořlavé	hněd' kávová	2320	8024
Ostatní	černá	1999	9017

Tabulka 5 - barevné značení potrubí

Některé praktické připomínky k potrubí:

a) Různé

V mnoha případech je vhodnější používat místo normalizovaných kolen větší oblouky kvůli otěru. Potrubí s vysokým tlakem nebo nebezpečnou látkou (plyn) se kromě pravidelné defektoskopické kontroly musí vyměňovat jednotlivé kusy za nové, podobně jako opotřebené strojní součásti. Potrubí velkých průměrů, které je napadeno korozí se vykládá vložkou z chemicky odolného materiálu (guma, PVC, PP, laminát). U některých potrubí v malotonážní chemii se volí smaltované kusy potrubí (pro střídání média). Problém je vždy tepelná roztažnost nosného potrubí a vnitřní vložky, proto se volí vhodné materiály s přibližnou teplotní roztažností. [12]

b) Konverzní povlaky

Povlaky vytvořené pasivací materiálu. Pasivace je založená na vzniku kompaktní vrstvy reakčních produktů základního materiálu, které danému prostředí odolávají. Rozeznáváme pasivaci přirozenou a umělou. Příkladem přirozené pasivace je odolnost olova vůči kyselině sírové. Olovo stojí v řadě napětí před vodíkem, to znamená, že se v kyselině bude rozpouštět. Probíhá reakce $Pb + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + H_2$, tato reakce se však brzy zastaví, protože vznikající síran olovnatý $PbSO_4$ pevně ulpívá na olovu a tvoří pro kyselinu sírovou nepropustnou vrstvu. V kyselinách, které netvoří takovou ochrannou vrstvu se olovo rozpouští. Příkladem odolnosti olova proti H_2SO_4 je tunelový chladič na SO_2 (kaprolaktam), který je takřka v trvalém provozu téměř 50 let. [3]

c) Dálkové potrubí

Jde o potrubí ropovodů, plynovodů, vodovodů a některých chemikálií, kterými jsou propojeny některé velké chemické závody. Ochrana těchto potrubí je důležitá a provádí se většinou uměle, vložením vnějšího stejnosměrného napětí – aktivní katodická ochrana. [3]



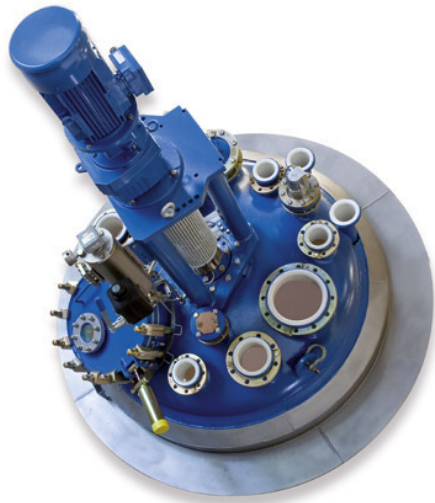
Obrázek 29 - stanice aktivní katodické ochrany ropovodu

3.3.5 Smaltované reaktory

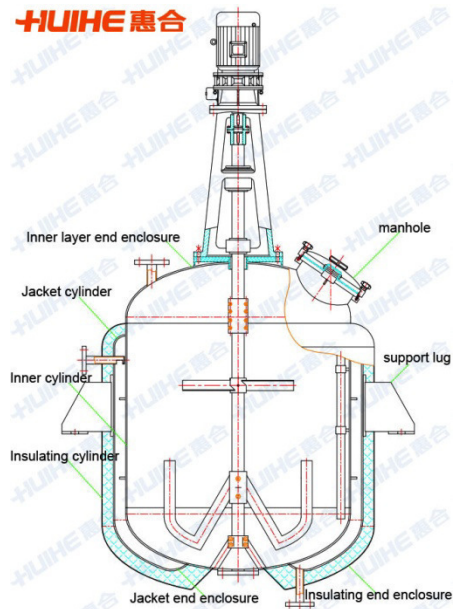
Smaltovaný povrch spojuje vysokou chemickou odolnost kvalitního silikátového skla a robustnosti oceli. Proces výroby zahrnuje postupné nanesení 6 a více vrstev smaltu (každá tloušťky 1 - 2 mm) a jejich následné vypálení na nosnou ocelovou konstrukci. [3]

Smaltované reaktory nabízejí skvělou odolnost vůči korozi, abrazi, tlaku, vodní páře, teplotnímu šoku a oděru. Reaktory typu AE jsou charakteristické hlavní utěsněnou přírubou stejného průměru jako vlastní reaktor. Zařízení je vybaveno systémem míchání, vlnolamem, odběrem vzorků a řadou měřících sond (např. teplota, vodivost, pH, atp.) [18]

Smaltovaný povrch může být uplatněn u široké škály zařízení včetně reaktorů, zásobníků, míchadel, tepelných výměníků atd. Získá se tak vybavení, které si uchovává výhody skla (odolnost oděru a korozi) bez některých jeho omezení (limitovaný objem, nízká tepelná vodivost). [18]



Obrázek 30 - smaltovaný reaktor



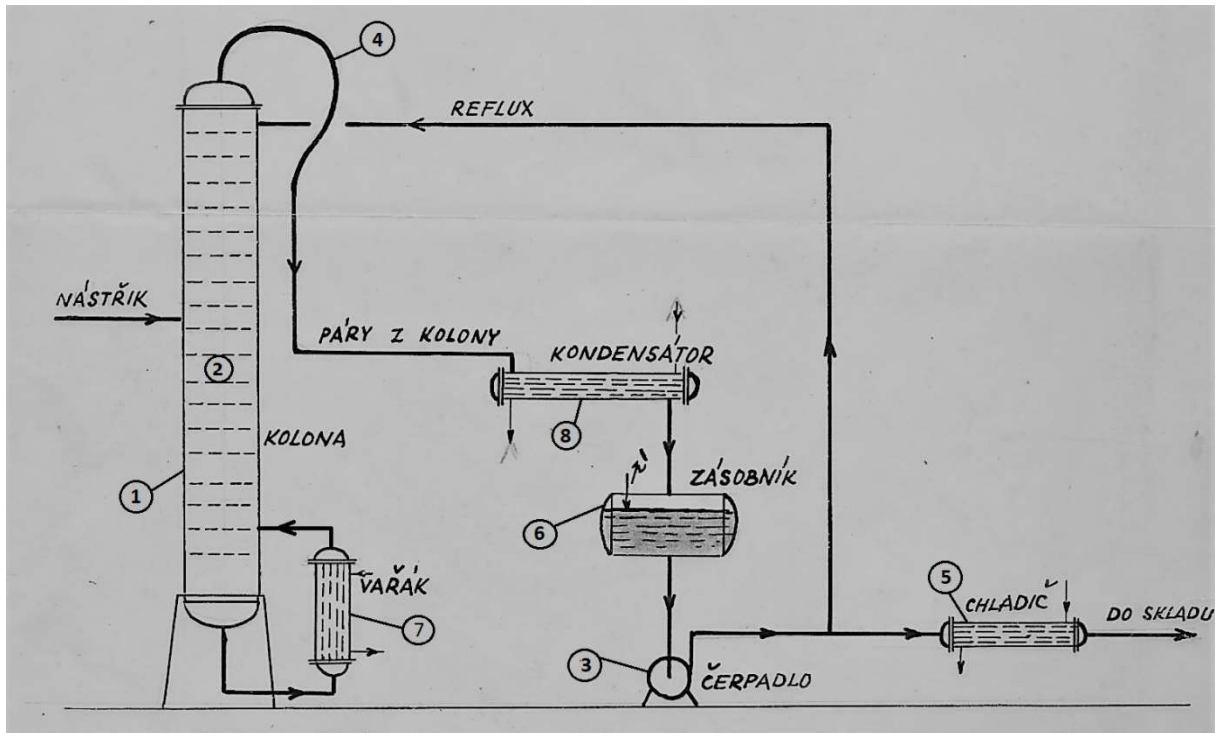
Obrázek 31 - řez smaltovaným reaktorem

Kromě smaltování se užívají i austenitické oceli různých druhů, které umožňují i otápění pláště. Reaktory jsou odstupňovány podle velikosti, od nejmenších až po velké provedení. Jsou pro univerzální použití. Smalt a kvalitní nerez jsou zárukou, že nebude probíhat koroze kolem přepážek, kde se tvoří víry a vzduchové bublinky. [18]

3.3.6 Koroze destilační jednotky

Destilace fenolů (CHZ Záluží u Mostu)

- Jde o možné korozní napadení u destilačních aparátů, zobrazené do jednoho schématu.



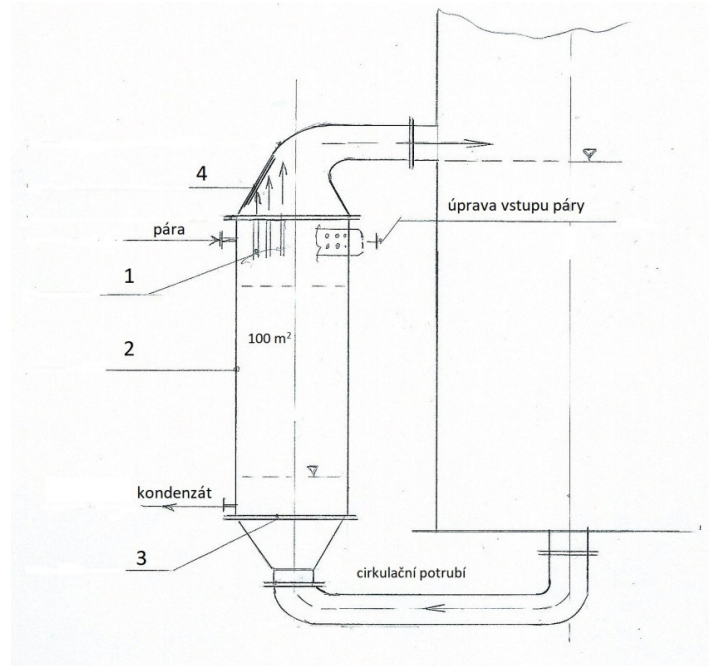
Obrázek 32 - schéma destilační jednotky

- 1) Kolona – vnitřní plášť**
Rozměry: \varnothing 3000 x 20000 mm, materiál litina, po dlouholetém provozu zjevné korozní úbytky (mapy), s ohledem na silné stěny nevýznamné.
- 2) Patro kolony + zvonky**
Počet pater: 70 ks, materiál litina, obdobná koroze jako u pláště, ale ve spodní části výraznější, jiné složení kapaliny. Také koroze zvonků obdobná, zvýšená pod upevňujícími šrouby a ve špičkách hrotů.
- 3) Čerpadlo**
Problematické provedení utěsnění, nebyly ještě zavedeny mechanické ucpávky.
- 4) Potrubí**
Potrubí většinou bez problémů. Potrubí plynů výstupu z kolony bylo nutné doplnit kompenzací.
- 5) Chladič**
Problémové zapojení, nutná plovoucí hlava, znečištění mezi-trubkového prostoru, korozně vyhovující
- 6) Zásobník**
Bez korozních problémů, provedení materiálu též třídy 17.

7) Vařák

Teplosměnná plocha 100 m^2 , tlak $1,8 \text{ MPa}$, materiál trubek dle starého označení 17246, trubkovnice a plášť materiál třídy 11. Problémy s tepelnou dilatací mezi trubkami (1) a pláštěm (2), tepelná roztažnost pláště je 12×10^{-6} , trubek 18×10^{-6} což vyvolává trvalé napětí. K tomu ještě rozdílné napětí od nerovnoměrného působení topné páry, potom docházelo zejména v místě vstupu páry k praskání trubek. Navržené řešení je úprava rozdělení vstupu páry pomocí rozváděcího věnce. Ohřátá kapalina na mezi sytosti uvolňuje páry a společně i s drobnými mechanickými nečistotami eroduje víko vařáku, nutné zesílení. (4) - menší je korozní problém, (3) - spojení trubkovnice z mat. tř.11 a nerezového víka jak nahoře, tak i dole na vstupu.

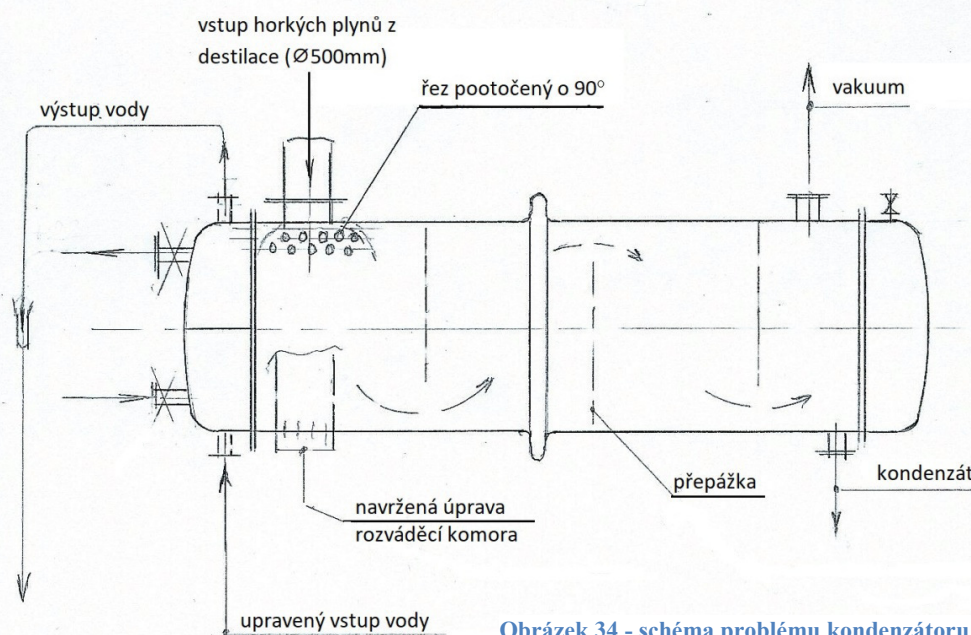
[osobní sdělení] [16]



Obrázek 33 - schéma zapojení vařáku

8) Kondenzátor

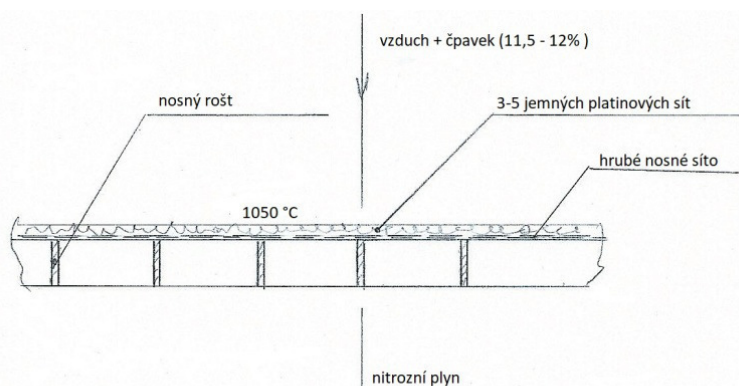
Velké technické problémy, časté provozní poruchy. Docházelo opět k přetržení trubek způsobené tepelnou dilatací, napětím a tím i korozním praskáním. Jako první byl problém chladicí vody. Vstup a výstup vody byl nevhodně proveden do víka z čela. Protože byly kondenzátory ve 20m vznikala ve výstupním potrubí velký sací efekt a tím se nedostávalo vody pro všechny trubky, nebo se voda přiváděla přerušovaně. Tak byly trubky namáhány nerovnoměrně a praskaly. Po provedené změně zapojení chladicí vody a doplnění odvzdušňovací lucernou se stav zlepšil. Zůstával další problém a to na vstupu par do kondenzátoru. Trubky byly rovnoměrně rozdělené až těsně k plášti a tím vlastně v prostoru vstupu par, které mají velký objem a jsou přehřáté, docházelo k velkým rychlostem proudění, tím k vyššímu tepelnému zatížení trubek a nerovnoměrnosti provozu s dalšími poruchami. Po úpravě naznačenou rozváděcí komorou, podobně jako u vařáku, se poruchovost odstranila. Problém jde řešit i vynechání části trubek v místě vstupu plynů. [osobní sdělení] [16]



Obrázek 34 - schéma problému kondenzátoru

3.3.7 Koroze platinových sít

Platina je uváděná jako korozi odolný kov, ovšem při použití vysokých teplot dochází ke koroznímu úbytku a po určitém čase se musí nahradit novým materiálem. Jde o síta, která slouží jako katalyzátor při spalování NH_3 ve výrobě kaprolaktamu. Taktéž i při počátku výroby kyseliny dusičné. Několik platinových (3-5ks), velmi jemných sít, je uloženo na nosném hrubším žáruvzdorném síti, které je podepřeno žáropevným roštem, takže zajímavá kombinace materiálů v malém prostoru. Teplota uvedeného procesu je $1050\text{ }^\circ\text{C}$. Na vstupu směs vzduchu a čpavku, za síty nitrozní plyny, které se chladí v kotli a dochlazují v následném výměníku. Platinové kousky sít, které se během dlouholetého provozu kyseliny dusičné zasekaly do vyzdívky kotle, se vyplatilo zpětně získat a tak zaplatit likvidační práce. [osobní sdělení] [12]



Obrázek 35 - schéma uložení sít

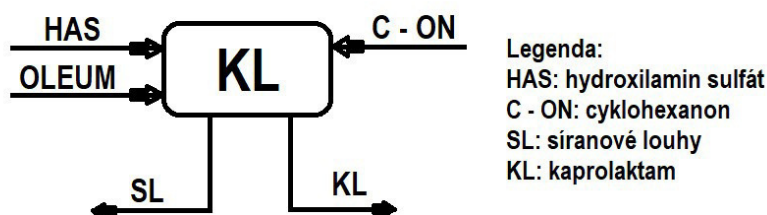
Jde o velmi nebezpečný proces, který je ochráněn bezpečnostními průtržnými membránami. Množství čpavku na vstupu nesmí překročit 12%, ale pro zlepšení výtěžnosti je dobré se k této hranici blížit. Proces vyžaduje perfektní regulační systém.

4 Praktický příklad korozních problémů - výroba Kaprolaktamu

4.1 Technické parametry a použití

Sumární vzorec $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$, Funkční vzorec $(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{O})\text{NH}$

Kaprolaktam je bílá krystalická látka, silně hygroskopická, s charakteristickým zápachem. Dodává se ve formě granulátu nebo v kapalném provedení. Je základní surovinou pro výrobu polyamidu 6, který se dále používá v textilním nebo v plastikářském průmyslu. Polyamidová vlákna mají velmi široké použití při výrobě silonu, nylonu či perlonu. Pro svou pružnost se uplatňují zejména při výrobě sportovního oblečení, ale i dalších sportovních potřeb, například pro vodní sporty, zimní sporty či vysokohorskou turistiku a horolezectví. Kaprolaktam je biologicky snadno odbouratelný. [13]



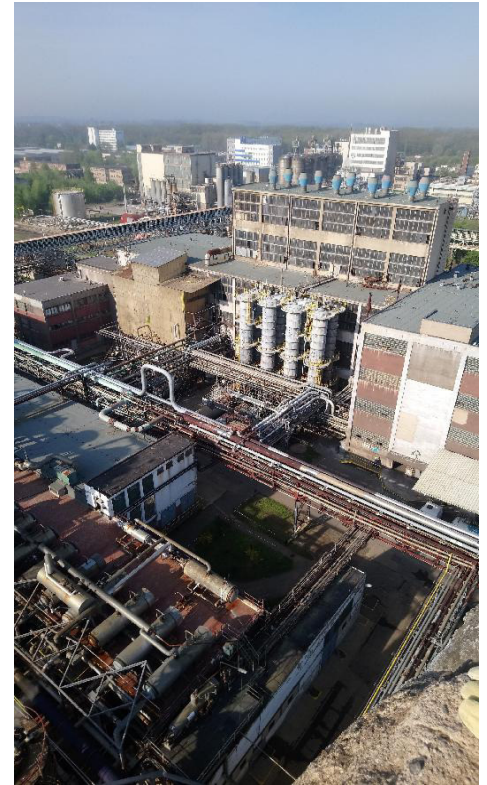
Obrázek 36 - Blokové schéma výroby kaprolaktamu

4.2 Historie.

Historie silonu začala ve zlínské laboratoři firmy Baťa, kde vynálezce Otto Wichterle v roce 1940 vypracoval výrobní postup k přípravě kaprolaktamu, základní sloučeniny k výrobě polyamidu.

Stavba velké výrobní jednotky se začala na počátku sedmdesátých let ve Spolaně Neratovice a v roce 1967 se začala jednotka rozjíždět. Hlavním problémem byla koroze zařízení. Odstranit nejdůležitější překážky se podařilo až po 2-3 letech zkoušení. Také zde došlo k výbuchu se smrtelným zraněním. Oprava trvala více jak 6 měsíců.

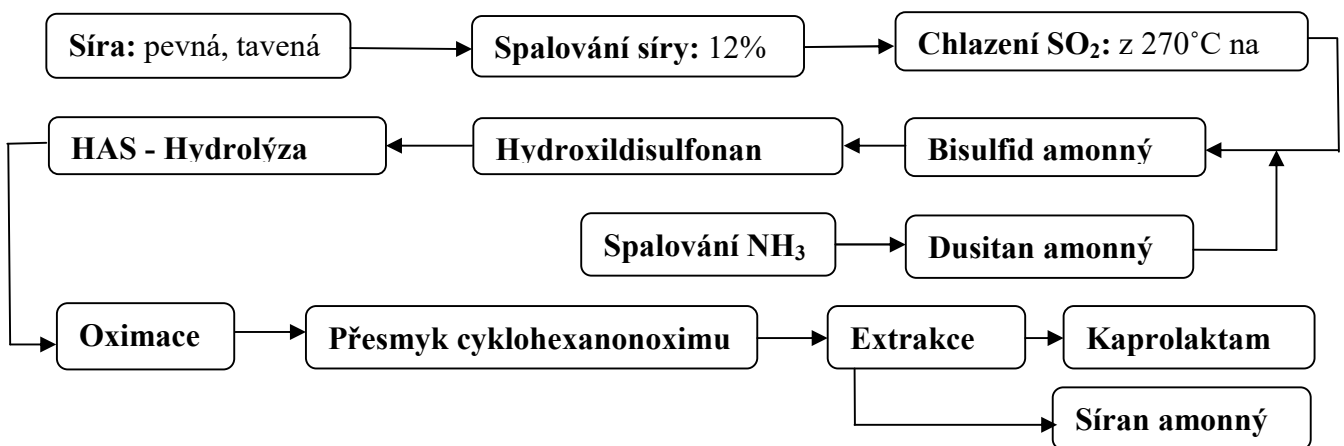
Historicky byl kaprolaktam poslední velkou výrobou v tehdejších Československu stavěnou podle naší technologie a československými podniky. Po zkušenostech s kaprolaktamem bylo rozhodnuto tehdejší vládou další výroby nakupovat ze západu. Je ale obdivuhodné, že se kaprolaktam na mnohdy 50 a více let starém zařízení vyrábí dodnes a to v prodejné a konkurenci schopné kvalitě. [osobní sdělení]



Obrázek 37 - částečný pohled na výrobu KL

4.3 Příklad korozních problémů, způsobených sírou

Schéma postupu síry procesem výroby:



Pozn. síra, která vstoupí do procesu, odvede svou práci a odejde ve formě síranu amonného. Na výrobu 1t kaprolaktamu vznikne 4,7t síranu amonného.

Síra: chemická značka S, teplota tavení 116 °C, reaguje s mnoha dalšími prvky a tím i tvoří řadu sloučenin, barva žlutá, kolem 160 °C náhle prudce roste viskozita, což je důležité v popisovaném procesu.

4.3.1 Kritická místa korozních problémů vlivem síry

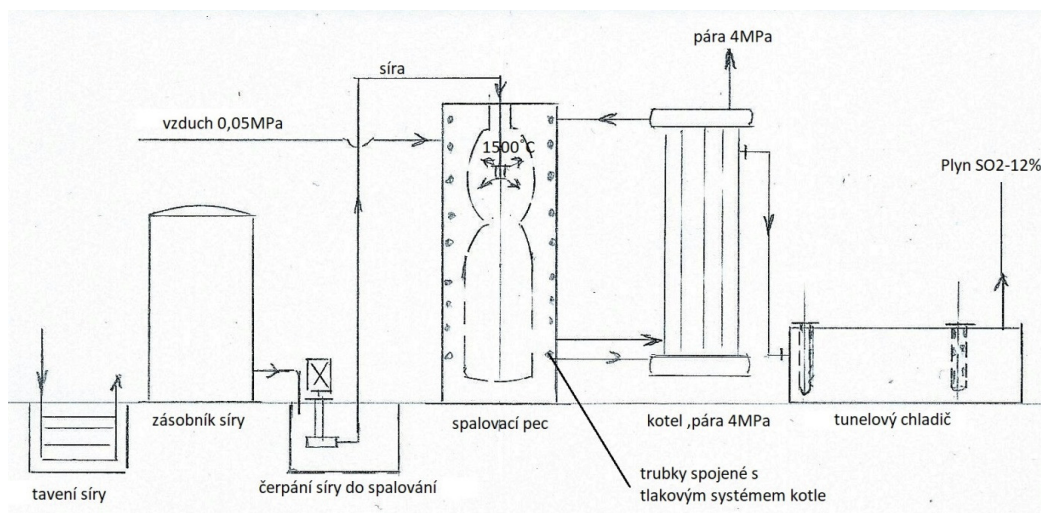
Spalování síry a chlazení SO₂:

Do procesu KL vstupuje síra jako tavená ze zásobníku, vytápěného nízkotlakou parou 0,5 MPa. V začátcích výroby KL se dovážela síra kusová a tavila se v **podzemních jímkách** tavicími registry. Nad hladinou vařící se síry kyselé páry kondenzovaly a způsobovaly korozi přírodních potrubí. Řešením byla tzv. obětovaná trubka. Roztavená síra se dále čerpala do hořáku spalovací jednotky. Tuto spalovací jednotku dodával tehdy podnik ZVU Hradec Králové. Ten měl sice zkušenosti s výrobou kotlů, ale ne se zařízením, kde je hlavním posláním chemický proces. Spalovací teplota síry je kolem 1500 °C. Proto za vyzdívku spalovací pece byly před plášť do šamotu namontovány trubky spojené kotlem, který ochlazoval spaliny (12% SO₂) asi na 300 - 350 °C. Trvalo několik let a mnoho poruch a problémů, než se podařilo prosadit oddělení spalovací pece od kotelního systému, snížit tlak v kotli ze 4MPa na 2,5MPa (obava z rosného bodu H₂SO₄). Teprve poté se výroba KL mohla postupně stabilizovat. Další problém bylo dochlazení plynu SO₂ z 300 - 350 °C sprchováním ve Venturiho dýze pod 80 °C. Třetí stupeň chlazení byl a dosud je velký tunelový chladič. Celý plášť je vyložený olovem i trubky jsou z olova. Je i po 50-ti letech provozu celkem spolehlivý. [osobní sdělení]



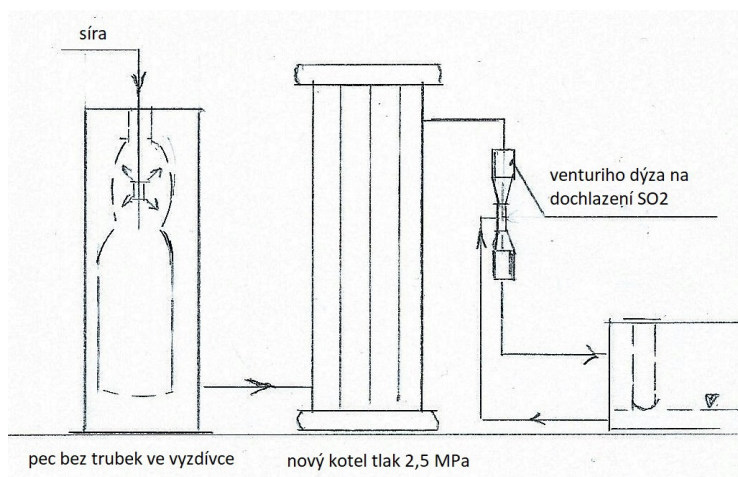
Obrázek 38 - část výroby HAS

Schéma vývoje korozních problémů u spalování síry



Obrázek 39 - schéma původní spalovací jednotky

Původní problematické provedení spalování síry, bylo navrženo s velkou obavou kondenzace SO₂, a vycházelo z hodnoty 270°C. Opak byl však pravdou a jak bylo uvedeno v předchozím textu, musela se jednotka přestavět. Přepočtem byl stanoven rosný bod na provozem ověřených 220°C [osobní sdělení]



Obrázek 40 - schéma spalovací jednotky po rekonstrukci

První rekonstrukce, odstraněny trubky ve vyzdívce pece, zbudován nový kotel na odpadní teplo, tlak 2,5 MPa, jako dochlazení byla instalovaná Venturiho dýza, kde se sprechuje SO_2 z kondenzovanou kyselinou z tunelového chladiče doplňovanou vodou. Vyzdívka v dýze je z čediče. Toto provedení pracovalo celkem asi 20 let.

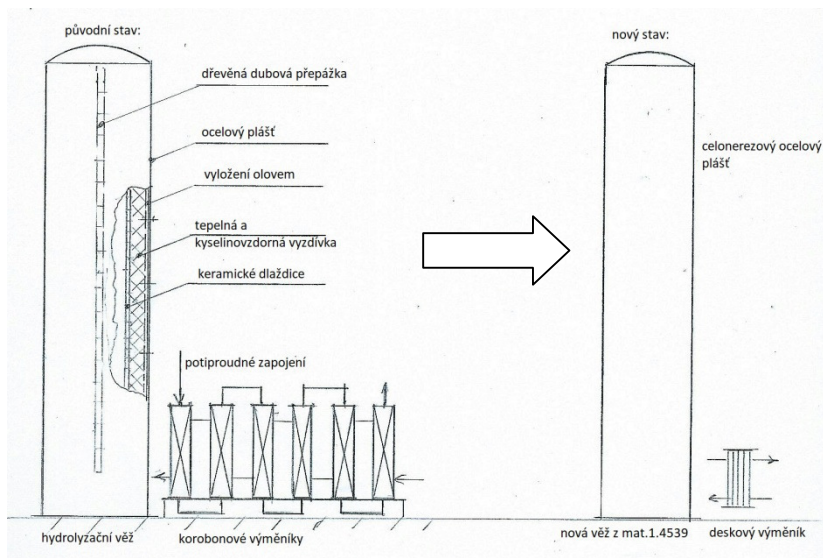
Třetí etapa vývoje je zakoupení nové spalovací jednotky síry ležatého provedení, která je bezproblémová a pracuje s tlakem 2.0 MPa. Zařízení před a za jednotkou zůstává.
[osobní sdělení]

Doprava plynu SO_2 do procesu:

Ochlazený plyn SO_2 v koncentraci 12% se dopravuje potrubím o průměru 800 mm na vzdálenost asi 200m do výroby HAS. Původní potrubí zhotovené z laminátu, vyložené PVC, bylo zdrojem trvalých poruch (tepelné, dilatační, křivost a těsnění přírub). Dalším stupněm vývoje bylo toto potrubí nahrazeno ocelovým potrubím třídy 11, které mělo z vnitřní strany pogumování dvěma vrstvami síly 5mm. Ta první se nasýtila sirnými produkty, zkřehla, ale sloužila jako odepsaná vrstva. Dosáhlo se tak min. 2-leté životnosti. Potrubí se rozdělilo na několik částí, které se jako ND pravidelně vyměňovaly. Použité potrubí se vypálilo, znovu pogumovalo a mohlo jít znovu do procesu. V té době byly známy materiály (polypropylen), ale z politických a ekonomických důvodů je nebylo možné dovézt. Potrubí s pryžovou vyzdívkou bylo nahrazeno znovu laminátem, ale vyloženo polypropylenem. V současné době se postupně přechází na odolný laminát bez vložky. Problémem zůstává kompenzace. [osobní sdělení]

Hydrolyza:

V chemickém procesu se hydrolyzuje HAD (hydroxyldisulfon) na HAS (hydroxylaminsulfát). Uvedený proces probíhá za teploty 105°C . Pro velké korozní problémy a teplotu byl tento výrobní uzel, s ohledem na materiálové možnosti té doby, největším korozním a tím i výrobním problémem. Navíc zde bylo i mnoho situací, které ohrožovaly zdraví pracovníků údržby i obsluhy. [osobní sdělení]



Jeden deskový kovový výměník nahrazuje baterii korobonových výměníků, má koeficient přestupu tepla až 10x větší než trubkový výměník. Je též i prostorově mnohem menší a provozně spolehlivější. [16]

Obrázek 41 - schéma hydrolyzy (původní/nový)

- Věž- průměr 3 m, výška 13 m, ocelový plášť, vyložený olovem, vyzděný šamotovou vyzdívkou, povrch vyzdívky vyložený porcelánovými obkladačky kyselinovzdorným tmelem. K tomu ještě přepážka z dubových prken, zasazených do vyzdívky!
- Výměníky tepla, které sloužily k výměně tepla mezi nástřikem do procesu a výstupním proudem. Komůrková konstrukce výměníků a použitý materiál (korobon) na bázi grafitu byl často zdrojem poruch. Šlo o tepelné šoky a přídatné zatížení od potrubí. Korozně ale tento materiál vyhovoval.
- Navržené porcelánové potrubí zejména svou vahou a křehkostí se nepodařilo uvést do nějakého trvalejšího provozu. Po krátkodobém zkušebním provozování bylo nahrazováno potrubím skleněným, ale i to dopadlo špatně. V té době začaly objevovat plasty a to PE a PP.
- Začala éra polypropylénu. Životnost PP byla asi půl roku, protože provozovaná teplota média kolem 100 °C byla s ohledem na nižší tlak (kolem 0,1MPa) asi o 30% vyšší než uvádějí výrobci. Také byly velké problémy s dilatací. Přesto ale došlo k určité stabilizaci provozu.
- Po mnoha letech problémů se podařilo tuto část provozu modernizovat a to zavedením AK ocelí s nízkým obsahem C (1.4539) a korozní problémy již neomezují výrobu. [osobní sdělení]

Pozn. Z hydrolyzy vstupuje síra do hlavní části technologického procesu oximace, přesmyku kyseliny laktamsírové a odchází ve formě síranových louhů, které se zahušťují a vystupují jako krystalické hnojivo, které se vrací do země.



Obrázek 42 - Hydrolyzační věže (stará, zkorodovaná) slouží už jen jako podpora potrubí a lávky.



Obrázek 43 - Deskový výměník ALFA-LAVAL

5 Havárie v chemickém průmyslu způsobené korozí

Je mnoho studií a odborných článků a úvah o haváriích v chemickém průmyslu, jednotliví autoři se předhánějí ve výčtu následků těchto havárií. Omezím se pouze na některé starší záležitosti, které mají jako příčinu korozi.

5.1 Flixborough 1974

Z velkých havárií v chemickém průmyslu, je známá havárie kaprolaktamu ve Flixborough 1974, Velká Británie – netěsnost potrubí, únik cyklohexanonu a exploze. Následky: 28 mrtvých, 36 zraněných, zničený provoz, poškozeno 1821 domů a 167 dalších objektů. Případ ukazuje velkou nebezpečnost surovin používaných při výrobě kaprolaktamu. [14]

Další havárie způsobené korozí, a to jen v jednom podniku, který byl a je největším chemickým závodem v české republice, Unipetrol Litvínov (dříve: Stalinovy závody, CHZ Litvínov, Chemopetrol).

5.2 Výbuch dešťové kanalizace 1962

Koroze potrubí způsobila průnik benzínu do dešťové kanalizace. Byla jedna z prvních volných sobot. Svářeč, který držel službu a svařoval zkorodované potrubí nízkotlaké páry u bojleru před budovou, sklonil plamen vedle sebe, kde byla kanalizační vpust' a zažehl výbuch. Po celém závodě byly vyraženy těžké litinové a ocelové kanalizační vpusti. Následky byly pozorovány až daleko za závodem. Byla to „hodná“ havárie. Nedošlo ke zranění, ani k úmrtí žádných zaměstnanců, nehořelo, ale mohlo to mít nedozírné následky. Nikdo nebyl obviněn ani trestán, svářeč měl na práci písemné povolení schváleném u hasičského útvaru. Škody vznikly pouze z důvodu odstavení výroby. Bylo to ale vážné varování a následovala řada bezpečnostních opatření. [osobní sdělení]

5.3 Výbuch vodíku 1964

Koroze potrubí způsobila 8.9.1964 ve výrobě vodíku, označené jako stavba č.73, způsobila výbuch a velké materiální škody. Byla odstavena celá výroba syntetického benzínu a zemřeli 3 pracovníci a 69 zraněných. [Viz. dobový článek ze závodních novin] [osobní sdělení]

K havárii na stavbě 73

Za správy ČZV KSC, ZV ROH a vedení podniku.

8. září před 15. hodinou došlo k výbuchu plynu na stavbě 73. Explóze byla tato stavba spolu se stavbou 200 vážně poškozena a tím došlo k zastavení výroby v závodě. Při výbuchu byli zraněni někteří pracovníci z uváděných staveb a i zaměstnanci jiného národného podniku. Podle doporučení lékařské zprávy bylo 69 soudruhům a soudružkám poskytnuto lékařská ošetření. Dva ze zraněných Milan Šípl a Jitka Bendová zemřeli, u tří soudruhů trvá vážný stav. U ostatních jde o lehčí poranění a většina je v domácím ošetřování.

Komise ministerstva chemického průmyslu a komise vedení závodu zahájily ihned vyšetřování příčin havárie. Další skupina pracovníků vypracovává plán na odstranění následků havárie.

Zvláštní určení putli soudruhům Kilkaroví, Vandasovi, Bůžkovi, Uhlíkovi, Františku Pravdovi, Vl. Urbenovi, Malíkovi, J. Jiraví, F. Bahenskému, J. Hanušovi z elektro-údržby, pozárníkům z C směny a dalším, kteří ohlásili pomáhal při zachraňování poraněných spolupracovníků.

Občerstvení soudruhů hlavně ze stavby 700, z údržby parních rozvodů, z údržby potrubí, z provozu D7, z vodního hospodářství, z kontroly provozu a mnoha dalších se podařilo uvést do chodu rozhodující úseky výroby.

Hlavním úkolem je urychleně uvést celý závod do provozu. Hlavní těžiska spočívá v pracích potrubářských, lešenářských, elektřinářských, elektrikařských, v kontrole provozu, ocelových konstrukcích a v úklidu.

ČZV KSC, ZV ROH a vedení podniku se obraceli s touto výzvou ke všem pracovníkům:

Soudružky a soudruzi!
Obracejí se k vám o pomoc a jsme přesvědčeni, že podle potřeb nastoupíte na ta pracoviště, která jsou v současné době pro závod rozhodující. Společným úsilím všech jsme schopni v krátké době zajistit normální provoz závodu.

• • •

Poznámka redakce: K havárii došlo po uzavření tohoto čísla. Prosíme tedy čtenáře, aby omluvili případné nepřesnosti.



afinesli článek v minulém čísle Výstavby, truhu A. Roháč z D směny, zastíhl fotografové. Zleva: Emil Hrvol, František Šedivý, Roháč a Vladislav Sokolovský.

atelského hnutí

Na aktivu budou i též odměněni vítězové soutěže o nejlepšího křesťovatele z řad dělníků, techniků a mládeže.

stých hnu- počet : rea- wiv: 1

5.4 Výbuch syntetického lihu 1974

Další havárie z důvodu koroze je výbuch v chemickém závodě v Záluží u Litvínova. Navečer 19.7.1974 nastal výbuch ve výrobě lihu. Exploze a následný požár chemičky si vyžádaly celkem 17 obětí na životě. Dalších 112 lidí bylo zraněno. Značná část obětí byla v tramvajovém voze, který zrovna projížděl v těsné blízkosti místa havárie. Událost dodnes zůstává nejtragičtější průmyslovou nehodou na českém území.

Vyšetřovatelé později zjistili, že plyn začal unikat z kolena potrubí, které mělo korozi zeslabenou stěnu z původních šesti milimetrů jen na zlomek této hodnoty. Oblak vysoce výbušných par zažehl otevřený plamen v přilehlé peci. Experti pak vypočítali, že výbuch měl sílu 20 až 30 tun TNT. Tlaková vlna srovnala se zemí část chemičky a poničila celkem 313 dalších objektů v okolí, z toho 220 rodinných domů. Některé přitom byly až osm kilometrů daleko! Na opravu všech vysypaných oken bylo zapotřebí 80 vagonů skla a celková škoda se vyšplhala na několik miliard korun. Vina byla svalena na pracovníky údržby, z nichž tři stanuli před soudem a odpykali si tresty. [9]



Obrázek 45 - následky výbuchu syntetického lihu 1



Obrázek 46 - následky výbuchu syntetického lihu 2

6 Závěr

Při vypracovávání této práce jsem částečně pochopil složitost a důležitost koroze v chemických provozech. Všechny korozní problémy nelze zahrnout do jedné práce, protože každá chemická technologie má své specifické problémy. Proto jsem se omezil pouze na některá často používaná zařízení a jejich hlavní problémy. Nejdůležitějším opatřením proti korozi je prevence, doplněná pravidelnými kontrolami. Při výskytu koroze u zařízení lze často napadení mechanicky nebo jiným způsobem odstranit a překrýt ochranným nátěrem (ale poškození součásti přetrvává). Jako přirovnání bych použil některé poruchy pokožky u člověka, které jdou zakrýt krémem, pudrem, nebo částečně vyměnit. Stejně jako u zařízení, dobře nalíčená slečna je po sejmutí nátěru z pokožky většinou poněkud poškozená. Nová protikorozní opatření jsou často technicky složitá a finančně náročná. Mohou ji ovlivnit i změny technických norem, pracovníků a majitelů. To může v horším případě způsobit dokonce havarijný stav. I přes pravidelné kontroly, nové druhy materiálů a protikorozních úprav koroze stále vítězí.

7 Seznam použité literatury

- [1] Koroze – *Wikipedie*. [online]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Koroze>
- [2] *KMT TU Liberec* [online]. Dostupné z: http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/KPU/koroze%20druhy%20vscht.PDF
- [3] KOLÁŘOVÁ, Helena, Vít ŠEDIVÝ a Radek ŠULC. *Základy fyzikální chemie*. Vyd. 2. Praha: Nakladatelství ČVUT, 2007. ISBN 978-80-01-03903-8.
- [4] FS ČVUT - *Přednáška chemie* [online]. Dostupné z: http://www1.fs.cvut.cz/cz/U218/pedagog/predmety/1rocnik/chemie1r/prednes/Ch_predn13-Ko.pdf
- [5] JANÍČKOVÁ, Petra - *Ochrana proti korozi* [online]. Dostupné z: <http://slideplayer.cz/slide/3420054/>
- [6] HÜBNER, Antonín - *Čerpadla v chemických provozech*. Kralupy nad Vltavou, 1964
- [7] *Střední průmyslová škola Ostrava - Vítkovice* [online]. Dostupné z: https://www.spszengrova.cz/texty/texty/ZAV/ZAV1-Povrchove_upravy.pdf
- [8] *Oko – internetový časopis* [online]. Dostupné z: <http://oko.yin.cz/11/koroze/>
- [9] *Mostecký deník* [online]. Dostupné z: https://mostecky.denik.cz/zpravy_region/obrazem-pred-40-lety-doslo-k-nejtragictejsi-prumyslove-nehode-20140719.html
- [10] VUCHZ Brno – *Směrnice pro projektování plastů 1983*
- [11] George Fischer – *Katalog plastů 1997*
- [12] Ing. KOMÍNEK, Chemoprojekt Praha - *Potrubi třídy, podniková norma 1999*
- [13] Spolana [online]. Dostupné z: <http://www.spolana.cz/CZ/Produkty/Stranky/Kaprolaktam.aspx>
- [14] Slezská Universita v Opavě - *Ústav matematiky* [online]. Dostupné z: <http://docplayer.cz/2088755-Slezska-universita-v-opave-ustav-matematiky-management-rizika.html>
- [15] Chemoprojekt Praha - *Výběr materiálů potrubí, těsnění a těsnících ploch*, 1995
- [16] Ing. LISÝ, Chemoprojekt Praha - *Destilační kolona a sací výšky čerpadel*, 1962
- [17] ČSN 69 0010 – tlakové nádoby stabilní
- [18] Chotěbořské strojírný - *Katalog smaltovaných reaktorů*, 1990
- [19] ČSN 6980 – uskladňovací nádrže a nádoby
- [20] *Výměníky tepla a kotle - Ústav energetiky* [online]. Dostupné z: http://energetika.cvut.cz/?en_vyemeniky-tepla-a-kotle,66

[21] VUT Brno, Fakulta strojního inženýrství. *Technologie zaválcování trubek* [online]
Dostupné z:
http://ust.fme.vutbr.cz/tvareni/cviceni_soubory/nekonvencni_technologie_cviceni_1_stroner.pdf

[22] MM Průmyslové spektrum - *Korozivzdorné oceli jako konstrukční materiály* [online]
Dostupné z:
<http://www.mmspektrum.com/clanek/korozivzdorne-oceli-jako-konstrukcni-materialy.html>

[23] Ing. J. Veverka - *Svařování korozivzdorných ocelí* [online] OMNITECH spol. s.r.o
Dostupné z:
http://www.omnitechweld.cz/cze/clanky/svarovani_korozivzdornych_oceli_oerlikon.html

[24] BARTONÍČEK, Robert. *Navrhování protikoroze ochrany*. Praha: SNTL, 1980. Koroze a ochrana materiálů.

[25] DONNDORF, Rainer - *Volba materiálu a protikoroze ochrana v chemickém průmyslu*. Přeložil Robert BARTONÍČEK. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1980.

[osobní sdělení] Ing. Jan Peršín – bývalý hl. technolog procesu kaprolaktam,
Ing. Josef Douša – bývalý hl. technolog procesu kaprolaktam (strojní údržba)