

MATERIAŁY KONSTRUKCYJNE SPECJALNE
PRZEMYSŁ CHEMICZNY

Opracowanie

JOANNA HUCIŃSKA

Materiały konstrukcyjne stosowane w przemyśle chemicznym

Środowiska:

- Kwas siarkowy
- Kwas azotowy
- Chlor
- Kwas fluorowodorowy i bezwodny fluorowodór
- Wodorotlenek sodu

ŚRODOWISKO KWASU SIARKOWEGO – uwagi ogólne

Kwas siarkowy należy do najważniejszych związków używanych w przemyśle chemicznym.

Etapy produkcji kwasu są następujące:

- **Siarka elementarna (odpady zawierające siarkę) \longrightarrow SO₂**
- **SO₂ \longrightarrow SO₃**
- **SO₃ \longrightarrow oleum (dymiący kwas siarkowy)**

Korozyjne działanie H₂SO₄ zależy głównie od temperatury i stężenia. Tylko nieliczne materiały, takie jak platyna, tantal i tworzywa fluorowęglowe mogą być stosowane w 60-98% H₂SO₄ w temperaturze 120°C.

Działanie H₂SO₄ zależy również od innych czynników, które mogą zadecydować o zastosowaniu danego materiału. Są nimi: zanieczyszczenia o charakterze redukującym i utleniającym, szybkość przepływu medium, obecność ogniw galwanicznych.

Przy doborze materiałów konstrukcyjnych należy uwzględnić wszystkie czynniki. Pominięcie któregoś może być poważnym błędem projektowym.

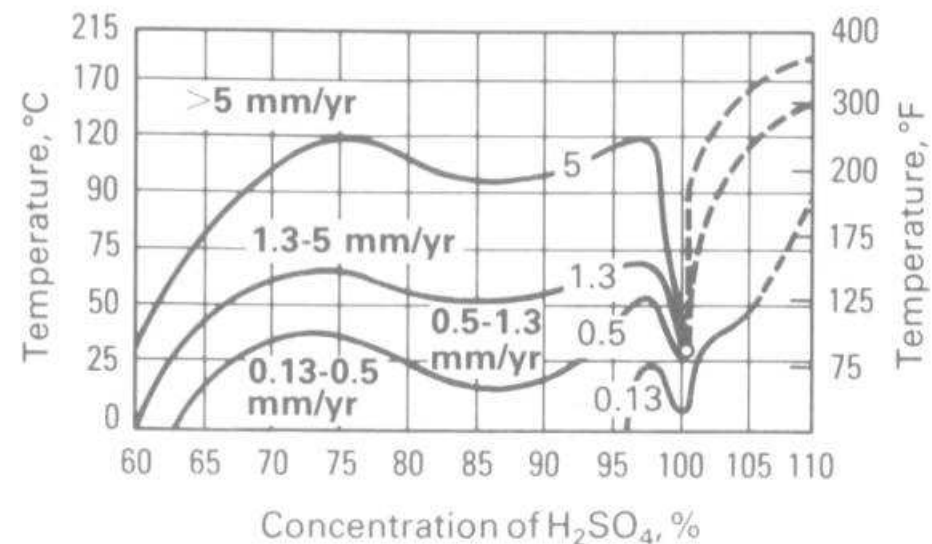
MATERIAŁY STOSOWANE W ŚRODOWISKU KWASU SIARKOWEGO

1. Stale węglowe

Stale węglowe są materiałem często stosowanym na zbiorniki i rurociągi transportujące H_2SO_4 o stężeniu 65-100%, w temperaturze otoczenia, przy niskich szybkościach przepływu (<0.9 m/s). Stal jest również stosowana na elementy znajdujące się w kontakcie z oleum, powyżej stężenia 101%.

•Korozja ogólna

Warstewka siarczanów chroni skutecznie stal przed korozją, pod warunkiem braku uszkodzeń o charakterze mechanicznym. Szybkość korozji zależy od stężenia kwasu, temperatury i szybkości przepływu, które wpływają na szybkość rozpuszczania warstewki ochronnej. **Szybkość korozji w funkcji temperatury i stężenia kwasu w statycznych warunkach** →

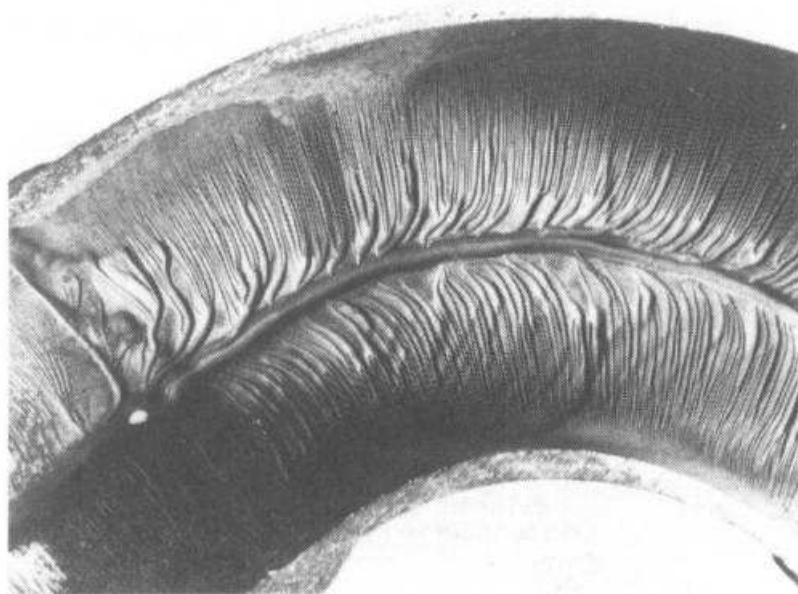


•Korozja lokalna

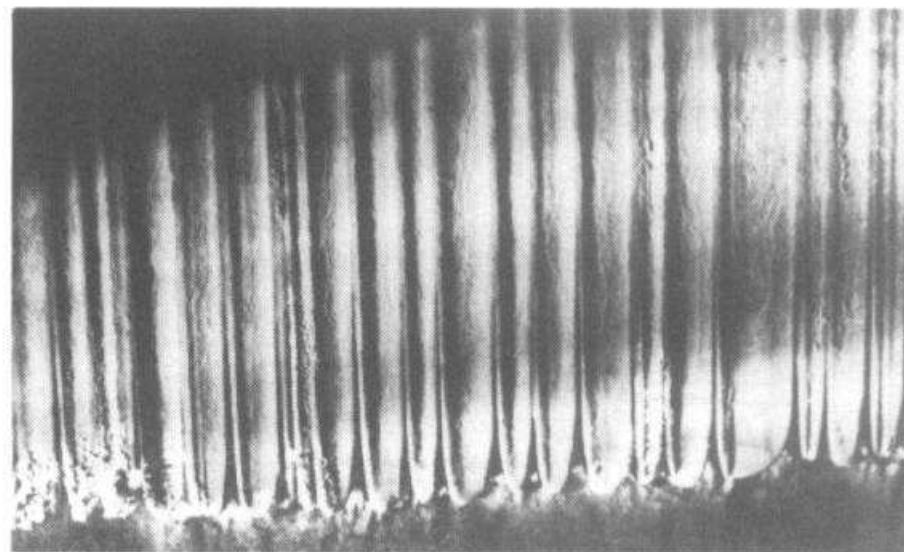
Uszkodzenia ochronnej warstewki siarczanów i lokalnie wysokie szybkości korozji mogą być spowodowane przez miejscowy turbulentny przepływ kwasu w rurociągach, np. w okolicach kolan o wąskim kącie, elementów rurociągu o różnych średnicach oraz wadliwych geometrycznie złączy spawanych.

•Bruzdy wodorowe

Bruzdy występują na pionowych i pochyłych powierzchniach stalowych elementów będących w kontakcie z kwasem. Podczas korozji stali uwalniany jest atomowy wodór, który łączy się w cząsteczki. Gdy ilość wodoru jest duża, „strumienie” pęcherzyków wodoru przepływają w górę powierzchni zlobiąc ścieżki w miękkiej warstwie siarczanów, co prowadzi do powstania bruzd i kanałów.



**Bruzdy wodorowe wewnątrz kolana
(75 mm)**



**Bruzdy wodorowe na ścianie
zbiornika**

2. Żeliwa

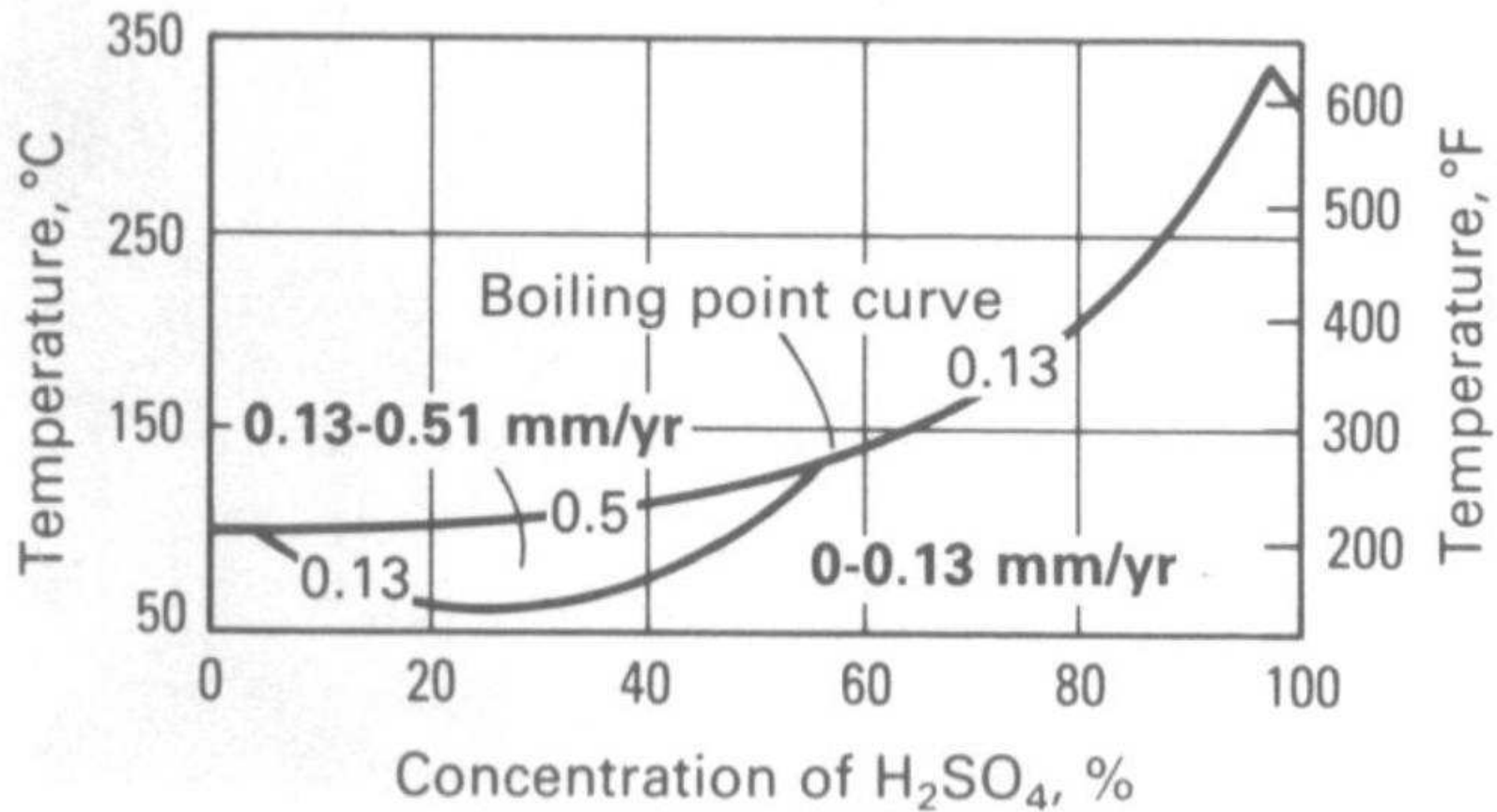
Żeliwo szare jest klasycznym materiałem stosowanym na rurociągi i elementy urządzeń chłodzących, o tradycji sięgającej początków zakładów produkcji kwasu. Jest ono mniej odporne na korozję niż stal węglowa w temperaturze otoczenia przy stężeniu kwasu 65-100%. Żeliwa nie stosuje się w kontakcie z oleum. Jest ono mniej wrażliwe na szybkość przepływu; stosuje się je przy przepływach do 1,7 m/s. Płatki grafitu zmieniają przebieg reakcji między kwasem i osnową metaliczną.

Wadą żeliwa szarego jest duża kruchość i skłonność do kruchego pęknięcia.

Żeliwo ciągliwe ze zwiększoną zawartością krzemu, (3,5% zamiast 1,8-2,5%) ma większą odporność na korozję i mniejszą skłonność do kruchego pęknięcia niż żeliwo szare.

Żeliwo stopowe krzemowe, w stanie lanym, zawierające 14 % Si ma bardzo dobrą odporność na korozję w H_2SO_4 do stężenia 100%, do punktu wrzenia.

Wadą żeliwa krzemowego jest niska wytrzymałość i plastyczność oraz wrażliwość na szoki temperaturowe. Nie może być stosowane w kontakcie z oleum.



Korozja żeliwa krzemowego w funkcji temperatury i stężenia H_2SO_4

3. Stale austenityczne typu 18-8, 18-10, 18-12, 25-20, 18-18 z dodatkiem 5-6% Si

Zastosowanie stali austenitycznych związane jest z ich skłonnością do pasywacji w roztworach H_2SO_4 . Stabilny stan pasywny w temperaturze otoczenia ma miejsce przy bardzo niskich i bardzo wysokich stężeniach oraz w oleum. Stale są stosowane na rurociągi i zbiorniki w wypadku wysokich wymagań co do czystości produktu. Szybkość korozji stali austenitycznych jest znacznie mniejsza niż stali węglowych, np. w 99% H_2SO_4 w 100-120C:

Stal węglowa > 2,4 mm/rok

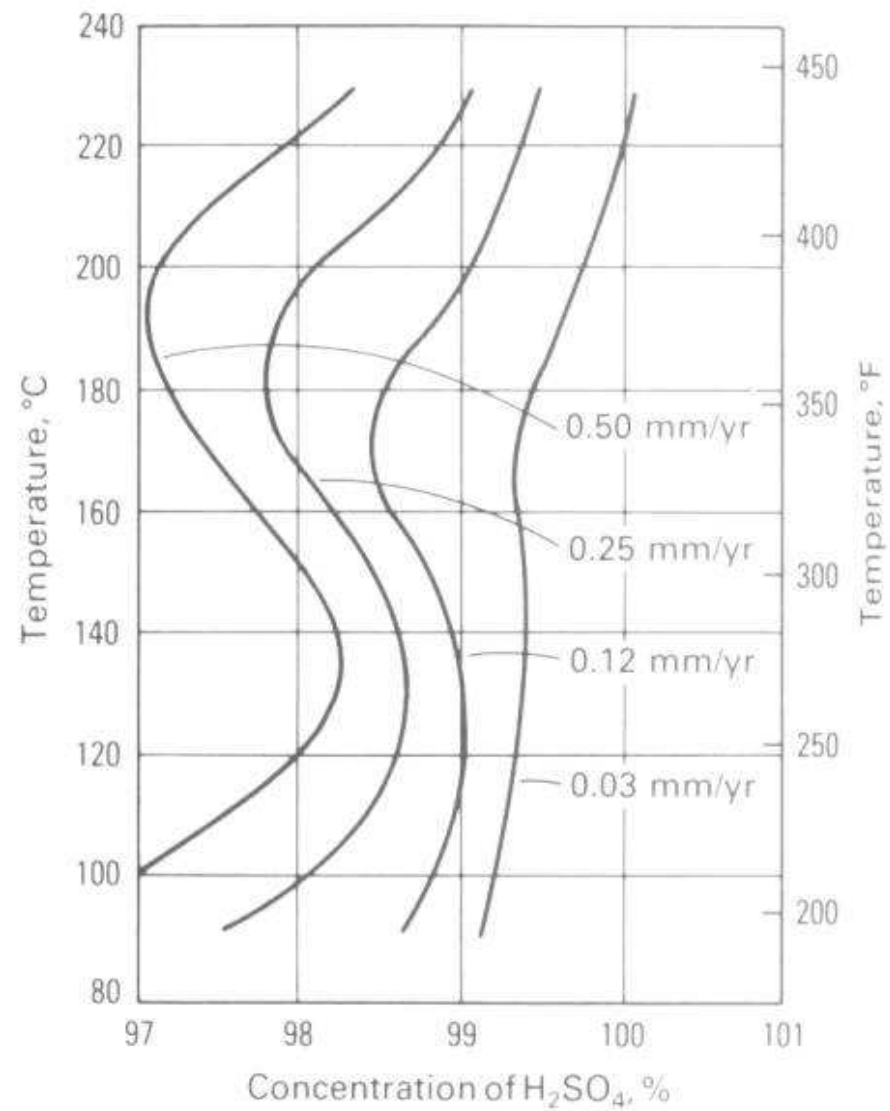
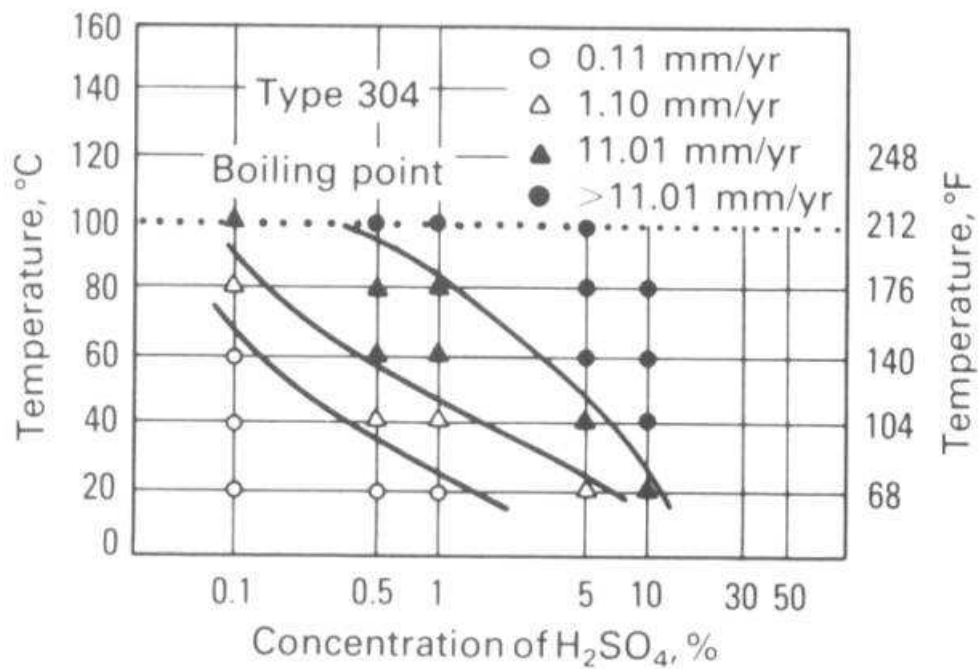
Stal 18-8 0,02 mm/rok

Stal 18-12 0,06 mm/rok

Stal 18-18+Si 0,04 mm/rok

Wpływ szybkości przepływu – mały, w wypadku stabilnego stanu pasywnego

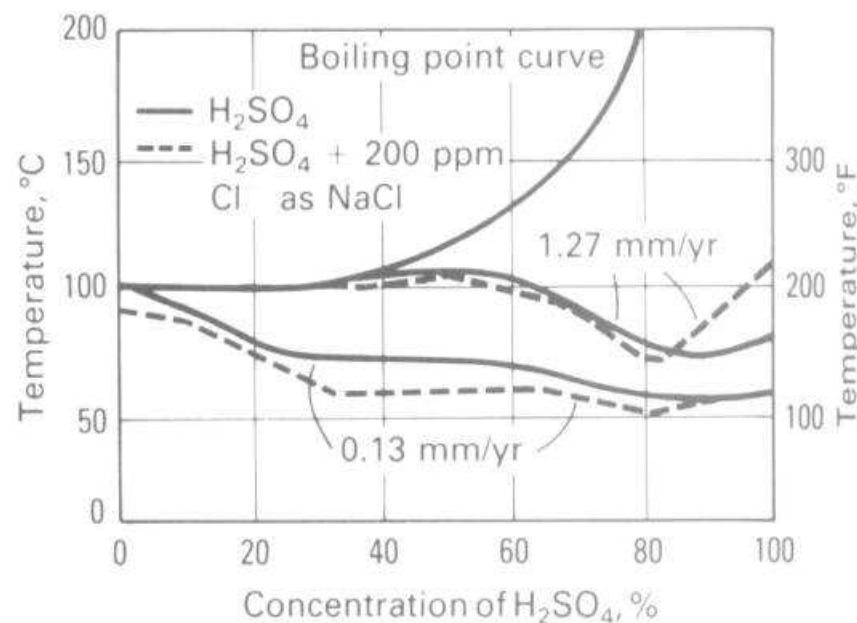
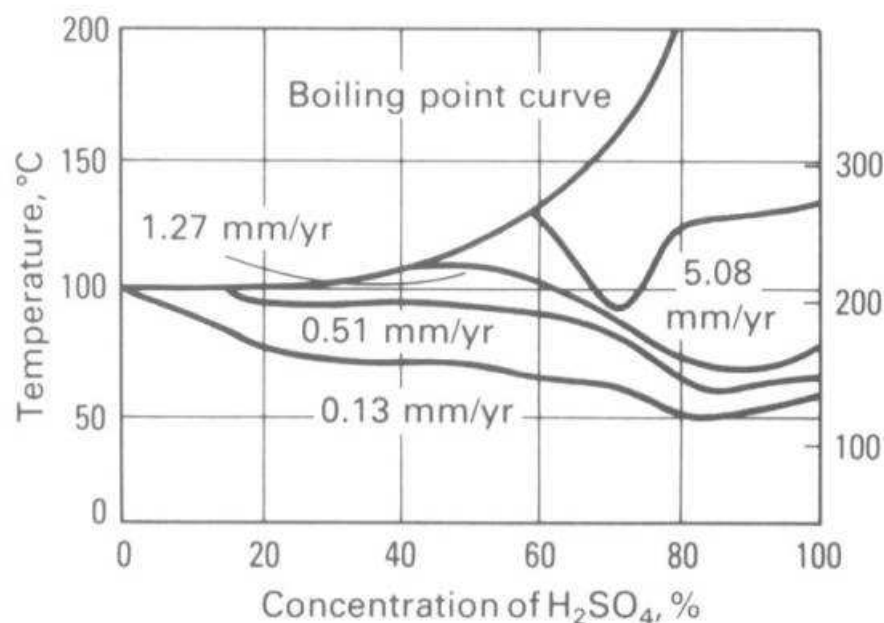
Wpływ napowietrzenia i obecności utleniaczy – duży, stabilizacja stanu pasywnego



Izokorozyjne wykresy stali 18-8

4. Stopy niklu Ni-Fe-Cr-Mo-Cu, Ni-Cu, Ni-Mo-Cr-Fe, Ni-Mo

Stopy niklu mają najwyższą odporność na korozję w H_2SO_4 , do stężenia 95%. Małe szybkości korozji mają miejsce zarówno w stanie aktywnym jak i pasywnym.



Hastelloy G (Cr 22%, Mo 6,5%, Fe 19,5%, Cu 2%) – wykres izokorozyjny w H_2SO_4 i w H_2SO_4 zawierającym jony Cl

5. Tworzywa niemetalowe są często stosowane w środowisku H_2SO_4 . Większość tworzyw ma dobrą odporność korozyjną, zwłaszcza w rozcieńczonych roztworach H_2SO_4 . Wadą są niskie właściwości mechaniczne.

Główne grupy materiałów:

- Wykładziny ceramiczne Al_2O_3 , Na_2SiO_3 , K_2SiO_3**
- Polichlorek winylu**
- Polietylen**
- Żywice poliestrowe,**
- Tworzywa węglowe**
- Wykładziny szklane**