

TESTOVÁNÍ KOROZIVNÍCH VLASTNOSTÍ LIHOBENZINOVÝCH SMĚSÍ NA OCELI, HLINÍKU, MĚDI A MOSAZI

Lukáš Matějovský^a, Petr Baroš^a, Milan Pospíšil^a, Jan Macák^b, Petr Straka^a, Daniel Maxa^a

^aÚstav technologie ropy a alternativních paliv, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6

^bÚstav energetiky, VŠCHT Praha, Technická 3, 166 28 Praha 6

e-mail: Lukas.Matejovsky@vscht.cz

Bioetanol vyráběný zpracováním biomasy představuje jednu z hledaných alternativ náhrady automobilového benzínu v dopravě. V důsledku používání směsných biopaliv na bázi bioetanolu jsou kladeny velké nároky na materiálovou kompatibilitu, která může být limitujícím faktorem pro jejich užívání. Testovány byly laboratorně připravené lihobenzinové směsi E10, E40, E60, E85 a E100, které byly uměle kontaminovány vodou a stopovým množstvím chloridů, síranů, kyselinou sírovou a kyselinou octovou jako zdroji možného znečištění. Korozní vlastnosti těchto paliv byly testovány na oceli, mědi, hliníku a mosazi ve statickém a dynamickém systému kov – palivo. Z hmotnostních úbytků kovového materiálu v závislosti na čase byla vypočtena korozní rychlost, která byla hlavní veličinou pro porovnání korozivních účinků jednotlivých paliv. Nejvyšší korozní aktivitu vykazovalo ve většině případů palivo E60.

Klíčová slova: koroze, dynamický test koroze, statický ponorový test, bioetanol, lihobenzinové směsi, biopaliva, materiálová kompatibilita

Došlo 28. 5. 2013, přijato 25. 6. 2013

1. Úvod

V dnešní době je celosvětový trend co nejméně zvyšovat spotřebu fosilních paliv a více využívat biopaliva z obnovitelných zdrojů. Evropská komise vypracovala a přijala 7. 11. 2001 program pro využití alternativních pohonných hmot v dopravě [1]. Podle směrnice 2003/30/EC by měla biopaliva zajistit 8 % (o. e.) náhrady klasických motorových paliv do roku 2020. Jednou z alternativ náhrady pro benzín představuje bioetanol vyráběný z biomasy.

V USA je rozšířené použití směsí E10 a E85 (obsahující 10, resp. 85 % obj. biolihiu), jejichž kvalita podléhá kontrole EPA (Environmental Protection Agency) a RFA (Renewable Fuel Association). Bioetanol je nejvíce využíván v Brazílii, kde téměř 20 % automobilů spaluje čistý etanol E100, zbytek vozového parku je upraven na používání směsí E22 a E85 [2]. V Evropské unii je obsah etanolu v palivech omezen legislativou na 2,7 % hm. kyslíku a obsahem etanolu 5 % obj. [3] V České republice jsou využívány automobilové benzíny s obsahem etanolu do 5 % obj. a biopalivo E85. Tato paliva musí dodržovat normu ČSN EN 228 a ČSN EN 65 6512. V důsledku zavádění čistých a směsných paliv jsou kladeny velké nároky na kvalitu a materiálovou kompatibilitu, které mohou být limitujícím faktorem pro jejich užívání. Etanol určený pro mísení s benzinem (ČSN EN 15376) může obsahovat maximálně: 0,3 % hm. vody, 0,007 % hm. kyselých látek (vyjádřeno v kyselině octové) a 20 mg/kg chloridů. Obsah vody, obsah chloridů a číslo kyselosti mohou být také ukazatelem korozních vlastností paliva.

Zvýšená korozivita paliva je dána schopností alkoholu zvyšovat rozpustnost vody v benzinové směsi [4]. Korozivní účinky se projevují především na

kovových součástech palivové soustavy a vnitřních součástech motoru (palivové potrubí, čerpadlo, stěny válců) [5]. Materiálová kompatibilita představuje problém hlavně pro paliva s vysokým obsahem etanolu. Benzíny s obsahem etanolu do 10 % obj. by těmito problémy neměly trpět [6].

V palivech mohou probíhat oxidační reakce, které jsou zdrojem kyselých látek (karboxylových kyselin, aldehydů, esterů, peroxidů). Při těchto reakcích dochází k oxidaci nenasycených a dalších méně stabilních sloučenin přítomných v palivu vzdušným kyslíkem. Tvorba oxidačních produktů je závislá na složení paliva [7].

Termo-oxidační stabilitou a korozními vlastnostmi se zabývá celá řada publikací a existuje několik zahraničních patentů. Některé patenty popisují laboratorní přístroje na simulaci koroze materiálů v průtočné aparatuře [8,9] nebo v prostředí kapaliny či páry [10]. Některé publikace se zabývají využitím elektrochemických metod k popisu korozních dějů probíhajících v systému kov-palivo vzhledem k platným normám a možnosti kontaminace paliva vodou a stopovým množstvím iontů [11]. Gravimetrická metoda hodnocení korozních účinků v průtočné aparatuře je také popsána v normě ČSN 03 8452 pro hodnocení účinnosti inhibitorů na nízkolegované uhlíkaté oceli, mědi, mosazi a hliníku.

Obava veřejnosti z negativního korozního působení motorových paliv obsahujících biosložky na motor, palivový i výfukový systém stále představuje jeden z hlavních limitujících faktorů, který brání většímu použití těchto paliv v běžném provozu.

Cílem předkládané práce je návrh vlastní metody dynamického testování vzájemného vlivu paliv a konstrukčních materiálů palivových soustav, její porovnání se statickou metodou, a posouzení vlivu běžných kontaminantů paliv.

2. Experimentální část

2.1 Testované liho-benzinové směsi

K přípravě liho-benzinových směsí s obsahem etanolu 10, 40, 60 a 85 % obj. byl použit benzínový základ a etanol s obsahem vody do 700 mg/kg. Modelový benzínový základ byl připraven z frakcí tvořících tzv. benzínový pool: reformátu, izomerátu a FCC benzínu. Jednotlivé frakce poskytla Česká rafinářská a.s., Kralupy nad Vltavou. Objemový poměr reformátu, izomerátu a FCC benzínu byl vypočítán tak, aby obsah nasycených, nenasycených a aromatických uhlovodíků vyhovoval požadavkům normy ČSN EN 228. Složení připraveného benzínového základu bylo ověřeno plynovou chromatografií.

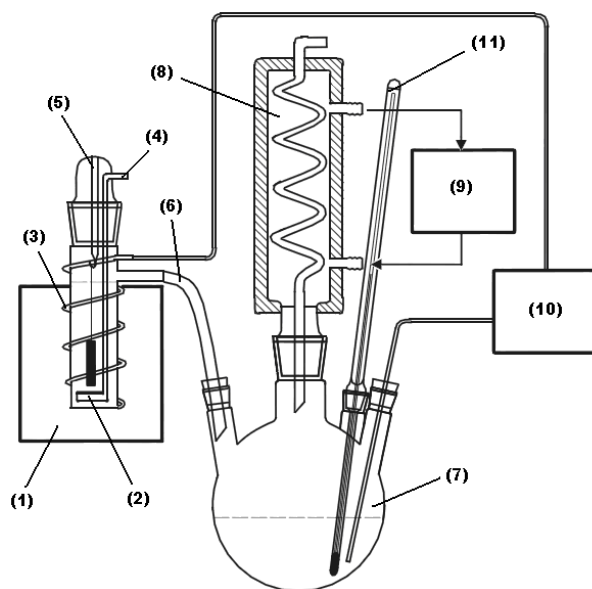
V připravovaných palivech můžeme zanedbat obsah chloridů, protože k přípravě vzorků byly použity chemikálie a složky benzínového základu o vysoké čistotě. Příprava korozně kontaminovaných vzorků paliv vycházela z kontaminovaného paliva E100 o složení 94,0 % obj. etanolu (p.a.), 6,0 % obj. vody se stopovým obsahem korozních kontaminantů (50,0 mg/l kyseliny octové, 3,0 mg/l chloridu sodného, 2,5 mg/l kyseliny sírové a 2,5 mg/l síranu sodného). Palivo se shodným složením bylo použito v brazilské studii [11]. Ke kontaminaci paliv byl připraven zásobní vodný roztok uvedených kontaminantů. Tento roztok byl přidáván do liho-benzinových směsí tak, aby byl dosažen požadovaný obsah vody a zároveň nedošlo k rozsazení paliva na dvě fáze (vodná a uhlovodíková). Obsah vody v palivu E10 byl 0,5 % obj., v palivu E40 3,4 % obj. a obsah vody 6 % obj. v palivu E60, E85 a E100, která byla testována dynamickým a statickým testem. Pro statický ponorový test na oceli byla navíc připravena paliva E60 a E85 s obsahem roztoku 3,4 % obj. z důvodu porovnání korozních účinků prostředí těchto paliv v závislosti na obsahu vody a korozních činitelů. Dále bylo pro statické testování na mědi a mosazi připraveno palivo E40, E60 a E85 s obsahem peroxidů 250 mg/kg. Čerstvě připravená modelová paliva E40, E60 a E85 byla uměle oxidována v reaktoru o objemu 2 l při teplotě 100 °C za tlaku kyslíku 700 kPa. Vsádka čerstvého paliva v reaktoru byla 1 l. Pokus byl odstaven při spotřebě kyslíku charakterizované poklesem tlaku na tlak 100 – 200 kPa. U těchto uměle oxidovaných paliv bylo změněno peroxidové číslo, podle kterého byla oxidovaná paliva míchána s čerstvými palivy ve vypočteném poměru tak, aby finální směsi měly peroxidové číslo co nejbližší hodnotě 250 mg/kg. Obsah peroxidů 250 mg/kg byl zvolen proto, aby korozní rychlost mědi a mosazi při testu nebyla příliš vysoká a bylo dosaženo výsledků, které se blíží reálným podmínkám.

Modelová kontaminovaná paliva byla testována na nízkolegované uhlíkaté oceli třídy 11 (dále jen ocel), hliníku (99,5 %, ČSN 42 4005), mosazi (34,3 % zinku, 0,031 % železa, 0,011 % niklu) a mědi (99,9 %, ČSN 42 3005). K přípravě kovových vzorků byly použity plechy o rozměrech 10 x 40 mm a tloušťce 1 mm. Před experimentem byl povrch kovových vzorků opracován brusným papírem o zrnitosti 1200, očištěn demi-

neralizovanou vodou, odmaštěn etanolem a acetonem a osušen buničinou.

2.2 Dynamické testování paliv

Za účelem simulace dlouhodobé i krátkodobé skladovatelnosti motorových paliv, sledování termo-oxidační stability a vlivu možné kontaminaci paliva na jeho vlastnosti byla navržena a sestavena laboratorní průtočná aparatura na testování korozních vlastností paliv. Aparatura (obr. 1) umožňuje intenzivní termo-oxidační namáhání motorových paliv v kontaktu s vybranými konstrukčními kovovými i nekovovými materiály, při různé teplotě v přítomnosti vody a dalších kontaminantů. Lze takto zrychleně predikovat stárnutí paliva, testovat změny jeho kvality i negativní působení na konstrukční materiály.



Obr. 1: Průtočná aparatura dynamického korozního testování materiálů a oxidační stability paliv

1 – termostat, 2 – fritra, 3 – předehřívací přívodní spirála temperované části, 4 – přívod vzduchu, 5 – závěs pro vzorek, 6 – přepad, 7 – čtyřhrdlá zásobní baňka, 8 – chladič, 9 – kryostat, 10 – čerpadlo, 11 – teploměr

Aparaturou cirkuluje 500 ml paliva (tzv. dynamické korozní testy) o průtoku 0,5 l/ hod. a zároveň je palivem probubláván vzduch o průtoku 2 - 3 ml/min. Palivo v aparatuře je temperováno na 40 °C za účelem urychlení průběhu oxidačních a korozních reakcí.

Průtočná aparatura se skládá z temperované části, kde probíhá kontakt mezi vzorkem zkoušeného materiálu a palivem, a zásobníku paliva. Zásobník paliva je opatřen zpětným chladičem, aby se zamezilo úniku těkavých podílů paliva jejich vymražením při - 40 °C. Chladič také zajišťuje spojení celé aparatury s atmosférou. Cirkulace paliva v uzavřeném okruhu je zajištěna pomocí peristaltického čerpadla, které přečerpává palivo ze zásobní baňky zpět do temperované části. Uzavřený

okruh tvoří hadice z chemicky odolného materiálu, kterým může být Teflon, Viton a Tygon.

Kovové vzorky umístěné na závěsu v temperované části aparatury byly vyjímány v časových intervalech, opláchnuty acetonem a etanolem a váženy na analytických vahách po opatrném stržení povrchové oxidické vrstvy pomocí buničiny.

Z hmotnostních úbytků v závislosti na čase byla vypočtena korozní rychlost v_{Lr} v jednotkách mm/rok pomocí vztahu [12]:

$$v_{Lr} = 8,76 \frac{v_{pm}}{\rho} \quad \text{kde} \quad v_{pm} = \frac{\Delta m}{T \cdot S}$$

kde v_{pm} je korozní rychlost v jednotkách $\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, ρ je hustota kovového materiálu ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$), Δm je průměrný úbytek hmotnosti v g, S povrch kovového materiálu v m^2 a T doba v h od počátku zkoušky po dobu vyjmutí kovového plíšku. U paliv bylo před a po experimentu stanoveno číslo kyselosti a peroxidové číslo, které poskytuje informaci o vlastnostech korozního prostředí a oxidaci paliva. Po ukončení experimentu bylo také provedeno vizuální porovnání vzhledu povrchu kovových vzorků, které byly testovány na jednotlivých palivech.

2.3 Statické testování paliv

Statické testy byly prováděny podle modifikované metody popsané v normě ČSN 03 8452 (resp. ASTM D130-04) jako doplňující metoda dynamických testů. Podstatou metody je exponování kovového materiálu po určitou dobu ve zkoumaném vzorku při daném poměru mezi objemem zkoumaného vzorku a plochou kovového materiálu. Poměr byl zvolen cca 8 – 9 ml vzorku paliva na 1 cm^2 povrchu kovového materiálu, aby nedocházelo k ustálení korozní rychlosti příliš brzo. Touto metodou byla testována kontaminovaná paliva na oceli a dále pak uměle oxidovaná paliva s obsahem 250 mg/kg peroxidů na mědi a mosazi.

Statické testy byly prováděny za laboratorní teploty bez přístupu vzduchu v uzavřené 250 ml vzorkovací láhvi. V případě kontaminovaných paliv se jednalo o tři vzorky oceli v objemu paliva 200 ml. U paliv s obsahem 250 mg/kg peroxidů byly vystaveny 150 ml paliva dva vzorky mědi a mosazi. Kovové vzorky byly z testovací láhve vyjímány v časových intervalech a váženy na analytických vahách, po opláchnutí acetonem a etanolem, osušení buničinou a mechanickým stržení oxidické vrstvy pomocí buničiny. Z časové závislosti hmotnostních úbytků byla vypočtena korozní rychlost v_{Lr} (v jednotkách mm/rok) pomocí vztahu, který je uveden v odstavci 2.1. Po ukončení statického testu byly kovové vzorky oceli, mědi a mosazi mezi sebou porovnávány a vizuálně zhodnoceny povrchové korozní účinky paliva na testovaný kovový materiál.

2.4 Číslo kyselosti

Měření čísla kyselosti bylo provedeno podle normy IP 177/96 a ASTM D664-89, na automatickém titrátoru

DMS TITRINO 716 s potenciometrickou detekcí bodu ekvivalence.

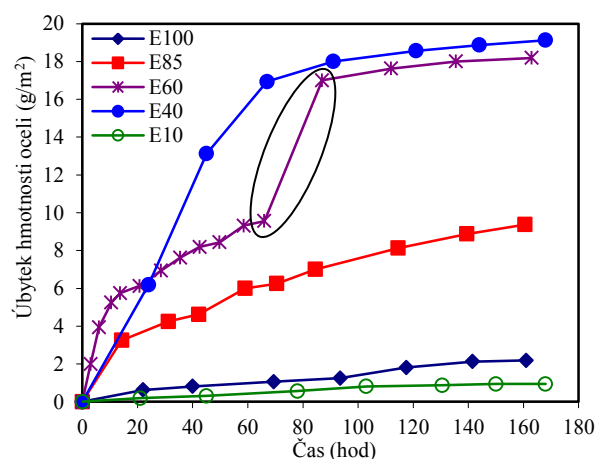
2.5 Peroxidové číslo

Stanovení peroxidového čísla bylo prováděno podle normy ČSN EN ISO 27107 na automatickém titrátoru Mettler Toledo T50, který používá potenciometrické detekce bodu ekvivalence.

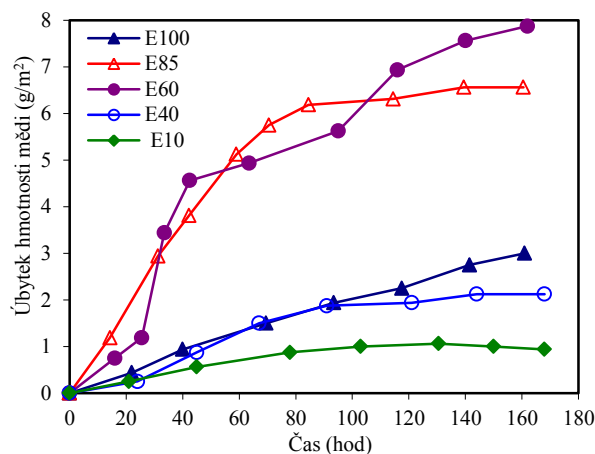
3. Výsledky a diskuze

3.1 Dynamické testování paliv

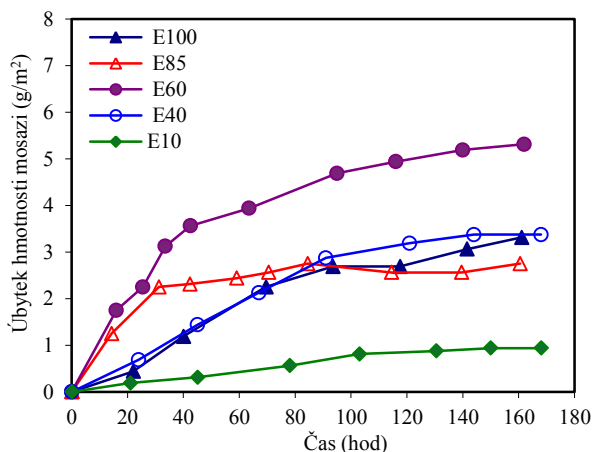
Korozní působení lihobenzinových směsí na vybrané konstrukční kovové materiály (ocel, mosaz, měď) za dynamických podmínek přehledně dokumentují grafy na obr. 2 – 4. V grafech jsou uvedeny časové závislosti hmotnostních úbytků vztažených k ploše testovaných kovových materiálů.



Obr. 2: Časová závislost úbytku hmotnosti vztáženého k ploše vzorku oceli v kontaminovaných palivech E10 až E100 při dynamickém korozním testu



Obr. 3: Časová závislost úbytku hmotnosti vztáženého k ploše vzorku mědi v kontaminovaných palivech E10 až E100 při dynamickém korozním testu



Obr. 4: Časová závislost úbytku hmotnosti vztaženého k ploše vzorku mosazi v kontaminovaných palivech E10 až E100 při dynamickém korozním testu

Z výše prezentovaných grafických závislostí je dobře patrné, že intenzita korozního působení lihobenzinových směsí na kovové materiály není obecně úměrná nárůstu obsahu ethanolu ve směsi, resp. obsahu rozpuštěné vody v palivu, které je schopen přítomný ethanol udržet v homogenní formě (viz kap. 2.1). Nejmenší hodnoty i časové gradienty hmotnostních úbytků ve všech případech vykazovalo palivo E10. Čistý ethanol E100, jako nejpolarnější testované palivo s nejlepší vnímavostí k vlhkosti, však zdaleka při dynamických testech nepatřil k nejvíce problémovým. Z hlediska potenciálního korozního působení se jeví jako nejvíce rizikové lihobenzinové směsi E40 a E60, a to především ve styku s ocelí. V případě mědi a mosazi se významně negativně projevovale i palivo E85.

Zajímavý je průběh časové závislosti úbytku oceli v kontaminovaném palivu E60 (obr. 2), kdy je zřejmé, že úbytek nejrychleji narůstal prvních 6 hodin a následných 60 hodin již jen pozvolna rostl za ustalování rovnováhy kov - palivo. Tento průběh lze vysvětlit počáteční pasivací oceli v důsledku přítomného vzdušného kyslíku, který podpořil vznik ochranné povrchové vrstvy tvořené oxidy železa. Po tuto dobu také docházelo k mírné oxidaci paliva za vzniku kyselých látek. V čase 66 hodin byla ochranná oxidická vrstva na povrchu oceli zřejmě porušena působením kyselých látek a následným rozvojem důlkové koroze způsobené přítomným stopovým množstvím chloridů. V následujících 20 hodinách došlo k téměř dvojnásobnému nárůstu úbytku oceli, který se v následujícím čase ustálil.

Vypočtené korozní rychlosti pro všechny tři testované kovové materiály a různá složení lihobenzinových směsí jsou porovnané v tab. 1.

Nejvyšší hmotnostní úbytky a tedy nejvyšší korozní rychlost kovových materiálů byla naměřena v prostředí kontaminovaného paliva E60, kdy je korozně nejintenzivněji ohrožena především ocel – korozní rychlost zhruba 2,5x vyšší než v případě mědi a zhruba 4x vyšší než v případě mosazi, která ze všech testovaných materiálů vykazuje největší korozní odolnost.

Tab. 1: Porovnání ustálené korozní rychlosti mosazi, mědi a oceli v jednotlivých palivech

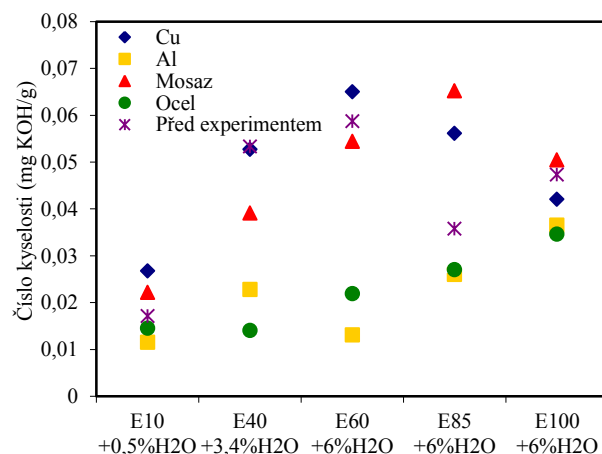
Palivo	Korozní rychlost ($\mu\text{m}/\text{rok}$)		
	Ocel	Měď	Mosaz
E10 + 0,5 % H ₂ O	6,2	5,5	5,7
E40 + 3,4 % H ₂ O	126,9	12,4	20,5
E60 + 6 % H ₂ O	124,4	47,5	33,4
E85 + 6 % H ₂ O	65,1	40,9	17,5
E100 + 6 % H ₂ O	15,1	18,2	21,0

Zajímavé je, že v případě paliva E10 je ustálená korozní rychlost u všech kovů prakticky stejná. Nutno ovšem poznamenat, že testované lihobenzinové směsi představují zcela extrémní paliva s vysokým obsahem vody a přítomností nežádoucích kyselých kontaminantů, se kterými by běžný spotřebitel neměl přijít do styku, pokud budou dodržovány standardních technologické postupy při skladování a manipulaci.

3.1.1 Porovnání čísla kyselosti a peroxidového čísla paliv před a po dynamickém testu na jednotlivých materiálech

Porovnání výsledků stanovení čísla kyselosti a peroxidového čísla pro různé kombinace kovových konstrukčních materiálů a kontaminovaných lihobenzinových směsí s různým obsahem ethanolu a rozpuštěné vody uvádí obr. 5 a 6.

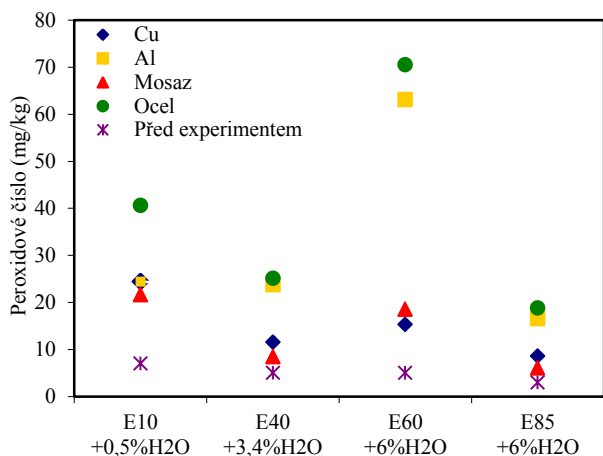
Z výsledků zobrazených na obr. 5, je patrné, že nejnižší hodnoty čísla kyselosti byly naměřeny v kontaminovaných palivech testovaných na oceli a hliníku.



Obr. 5: Porovnání čísla kyselosti paliv před a po dynamickém testu na jednotlivých materiálech

Tuto skutečnost lze vysvětlit spotřebou kyselých látek při korozi a pasivaci těchto kovových materiálů. Při testování paliv na mědi a mosazi totiž nedochází ke spotřebě kyselých látek v takové míře jako v případě hliníku a oceli. Při porovnání hodnot čísla kyselosti paliv před a po experimentu byl zaznamenán nejvyšší pokles čísla kyselosti u kontaminovaných paliv E40 a E60 testovaných na oceli a hliníku. Tento pokles čísla

kyselosti mohl být způsoben větší spotřebou kyselých látek při vyšší korozní rychlosti v prostředí kontaminovaných paliv E40 a E60. Nejnižší pokles byl zaznamenán u kontaminovaného paliva E10 a E100. V obou případech by za tento nízký pokles mohla být zodpovědná nízká korozní rychlost a zejména u paliva E10 absence olefinů, které by se mohly oxidovat na peroxidy a následně na organické kyseliny, které jsou významným korozním činitelem pro hliník a ocel.



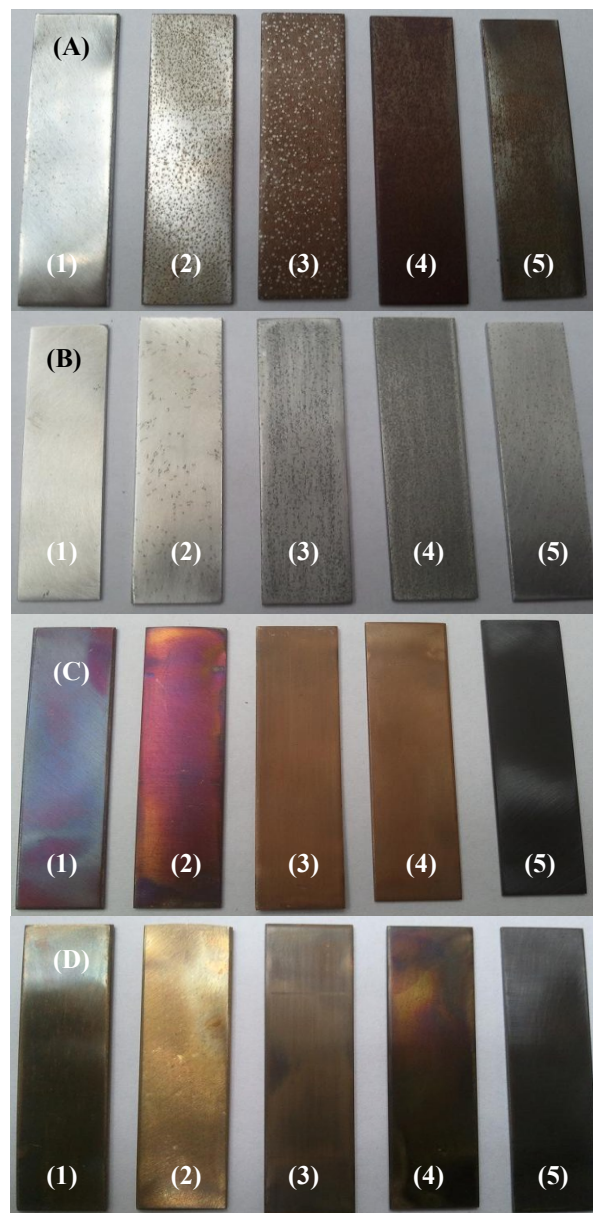
Obr. 6: Porovnání peroxidového čísla paliv před a po dynamickém testu na jednotlivých materiálech

Nižší peroxidové číslo bylo naměřeno u paliv testovaných na mědi a mosazi (viz obr. 6). Peroxidy mohou tvořit s mědí komplexní sloučeniny a napomáhat tak rozpouštění mědi a jejich slitin v palivu. V případě paliv testovaných na hliníku a oceli bylo naměřeno vyšší peroxidové číslo, protože hliník a ocel netvoří s peroxidy komplexní sloučeniny a nejsou tedy při korozí těchto kovových materiálů spotřebovávány.

3.1.2 Vizuální porovnání povrchu kovových vzorků po dynamickém testování kontaminovaných paliv

Korozní agresivitu jednotlivých kontaminovaných lihobenzinových paliv dokládá i porovnání povrchu kovových materiálů (viz obr. 7), na kterých byla paliva testována. Porovnáním povrchu oceli a hliníku je zřejmé, že prostředím s nejnižší korozní agresivitou pro tyto materiály je kontaminované palivo E10. S rostoucím obsahem etanolu v palivu roste i schopnost paliva pojmout větší množství vody, která může obsahovat ionty a tím zvyšovat agresivitu paliva, což také dokládají vzorky oceli a hliníku, které byly testovány v kontaminovaných palivech s vyšším obsahem etanolu.

V palivu E40 byla zaznamenána důlková koroze způsobená chloridy, plošná koroze však zde nebyla příliš patrná. V palivu E60 byla zaznamenána důlková i plošná koroze. S následným dalším rostoucím obsahem etanolu v palivu narůstala plošná koroze na úkor důlkové, jak dokládá povrch oceli a hliníku testovaných v palivu E85.



Obr. 7: Porovnání oceli (A), hliníku (B), mědi (C) a mosazi (D), které byly při dynamickém testu vystaveny působení lihobenzinové směsi: (1) – E10 + 0,5 % obj. H₂O, (2) – E40 + 3,4 % obj. H₂O, (3) – E60 + 6 % obj. H₂O, (4) – E85 + 6 % obj. H₂O, (5) – E100 + 6 % obj. H₂O

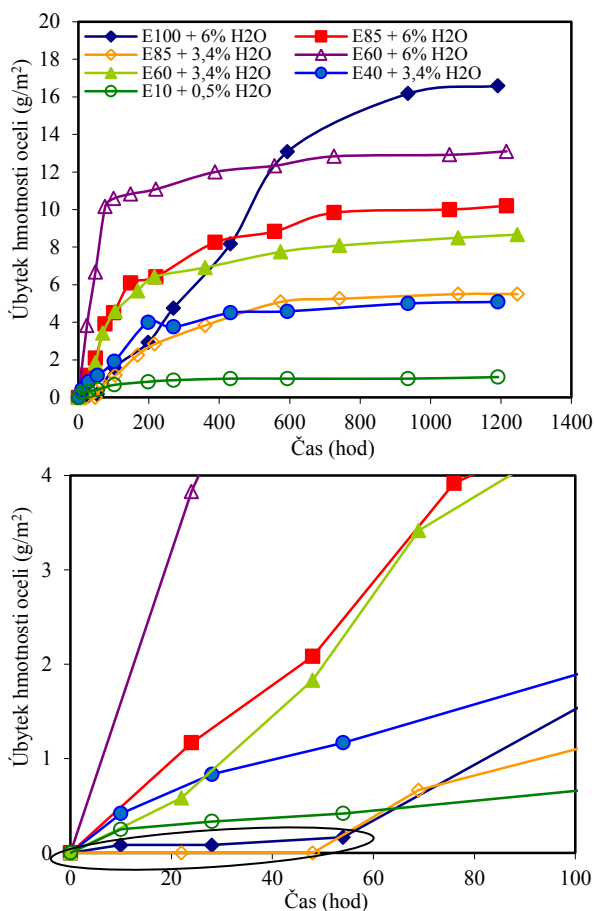
V kontaminovaném absolutním etanolu (palivo E100) byl zaznamenán následný pokles důlkové i plošné koroze, což také dokládají výsledky korozní rychlosti uvedené v tab. 1. Z důvodu důlkové koroze může být problematické hodnotit průměrnou korozní rychlost, protože v místě důlku probíhá koroze vyšší rychlostí ve srovnání s korozí plošnou. Proto je pravděpodobné, že korozní rychlost, zejména v případě paliva E40 a E60, může být vyšší a ocel a hliník v místě důlku bude podstatně více degradovat. Zařízení z těchto materiálů může mít nižší životnost, která by odpovídala vyšším korozním rychlostem.

Porovnáním povrchu mědi a mosazi je zejména patrný rozdíl světlehnědého zabarvení povrchu mědi, která byla testována v palivu E60 a E85. Tento rozdíl může být způsoben rozdílnou agresivitou paliv. Korozní rychlost mědi v palivech E60 a E85 byla více než dvojnásobná v porovnání s palivy E10, E40 a E100. Korozní prostředí může ovlivňovat složení povrchových oxidů mědi a v závislosti na agresivitě tohoto prostředí může být ovlivněno také zabarvení povrchu. Těto metody se využívá ke stanovení korozních tříd ropných produktů na mědi v normě ASTM D130-04. V případě paliva E60 a E85 nebyla měď zcela pasivována a byla více pokryta korozními produkty než v případě paliv E10, E40 a E100.

3.2 Statické testování paliv

3.2.1 Test kontaminovaných paliv na oceli

Časové závislosti korozních úbytků oceli v kontaminovaných palivech, které byly testovány statickou metodou, jsou uvedeny na obr. 8. Vypočtené korozní rychlosti oceli jsou uvedeny v tab. 2. Z výsledků uvedených v grafu je zřejmé, že k dosažení rovnováhy palivo - kov při ponorových statických testech byla dostačující zvolená doba 1200 hodin (hodnota zhruba 10x větší než v případě dynamického testu).



Obr. 8: Časová závislost úbytku hmotnosti, vztaženého k ploše vzorku oceli při statickém ponorovém testu. Graf dole – průběh během prvních 100 hodin expozice.

Tab. 2: Korozní rychlosti oceli v ustáleném stavu naměřená v kontaminovaných palivech

Palivo	Korozní rychlost oceli $\mu\text{m/rok}$
E10 + 0,5 % H ₂ O	0,5
E40 + 3,4 % H ₂ O	2,4
E60 + 3,4 % H ₂ O	3,9
E60 + 6 % H ₂ O	6,1
E85 + 3,4 % H ₂ O	2,5
E85 + 6 % H ₂ O	4,8
E100 + 6 % H ₂ O	7,8

Z porovnání průběhu časových závislostí úbytků v jednotlivých palivech vyplývá, že dosažení ustálené rovnováhy nastává v různých časech od počátku experimentu. Nejvyšší nárůst úbytku oceli v krátkém časovém úseku (80 hod.), vykazovalo palivo E60 s obsahem 6 % obj. vody. U kontaminovaného paliva E100 docházelo k pozvolnému nárůstu korozní rychlosti, která byla do doby 50 hod (obr. 8 graf dole) od počátku experimentu téměř nulová a k jejímu ustálení došlo v čase 1000 hod. Tento opačný průběh, než u paliva E60 s 6 % obj. vody, lze vysvětlit počáteční pasivací oceli, při které nebyl naměřen téměř žádný úbytek oceli. Následný pozvolný nárůst korozní rychlosti může být způsoben porušením pasivní vrstvy kovu vlivem chloridů, vody a korozních produktů, které mohou mít katalytický vliv na korozi ocele v kontaminovaném etanolu.

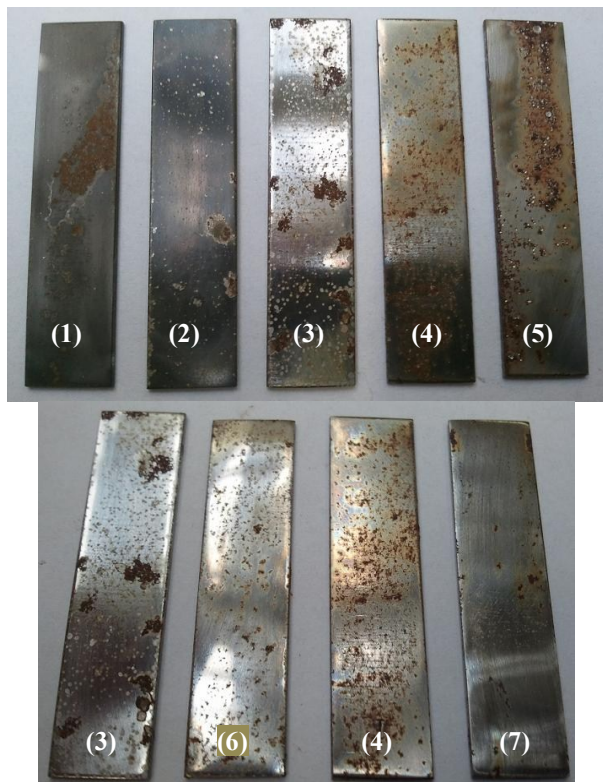
U paliv E40 a E60 s obsahem 3,4 % obj. vody a kontaminovaného paliva E10 byl zaznamenán významný nárůst úbytku oceli v čase cca 200 hod. od počátku experimentu. Korozní rychlost u těchto paliv nadále klesala až do rovnovážného stavu systému kov - palivo. V případě paliva E85 s 3,4 % obj. vody nastalo ustálováním v čase 600 hod. od počátku experimentu a u paliva E85 s 6 % obj. vody až v čase 800 hod. Rozdíl v průběhu u těchto dvou paliv byl v počátku průběhu koroze u paliva E85 s obsahem vody 3,4 % obj., kdy byla počáteční korozní rychlost velmi nízká po dobu 50 hod. To lze vysvětlit pasivací oceli v počátku experimentu podobně jako u kontaminovaného paliva E100.

Z obr. 8 a tab. 2 je zřejmé, že nejvyšších úbytků a korozních rychlostí bylo docíleno u kontaminovaného paliva E100, kterému odpovídá korozní rychlost 7,8 $\mu\text{m/rok}$. Dalším palivem, které vykazuje vyšší korozní rychlost 6,1 $\mu\text{m/rok}$ a vyšší úbytek hmotnosti, je palivo E60 s 6 % obj. vody. Dále s korozní rychlostí 4,8 $\mu\text{m/rok}$ následuje palivo E85 s obsahem vody 6 % obj. Nejnížší korozní rychlost 0,5 $\mu\text{m/rok}$ byla naměřena u paliva E10.

Porovnáním výsledků paliv E60 a E85, která byla kontaminována 3,4 % obj. a 6 % obj. vody byla naměřena nejvyšší korozní rychlost u paliv s vyšším obsahem vody a korozních činitelů. Korozní rychlost paliv s obsahem 3,4 % obj. vody byla vyšší v případě paliva E60, než v palivu E85. Je třeba konstatovat, že korozní rychlosti v případě statického ponorového testu jsou významně nižší než v případě dynamické zkoušky.

3.2.2 Porovnání povrchu oceli po ponorovém testu v jednotlivých palivech

Korozní agresivitu kontaminovaných paliv také dokládá obr. 9, na kterém je porovnán povrch oceli po ukončení statického ponorového testu.



Obr. 9: Porovnání povrchu oceli, která byla vystavena jednotlivým kontaminovaným palivům při ponorovém statickém testu

(1) – E10 + 0,5 % obj. H₂O, (2) – E40 + 3,4 % obj. H₂O, (3) – E60 + 6 % obj. H₂O, (4) – E85 + 6 % obj. H₂O, (5) – E100 + 6 % obj. H₂O, (6) – E60 + 3,4 % obj. H₂O, (7) – E85 + 3,4 % obj. H₂O

V palivu E10 byla zaznamenána nepatrná důlková koroze, lokální plošná koroze s tvorbou korozních produktů na povrchu kovu a celková ztráta lesku způsobená šednutím. Povrch oceli v palivu E40 vypadal podobně, jako v palivu E10, jen zde byla viditelná a více zastoupená důlková koroze způsobená chloridy. Ocel v palivu E60 vykazovala nejvyšší a nejrovnoměrnější pokrytí povrchu důlkovou korozí, která místy přerůstala v plošnou korozi bez ztráty lesku povrchu šednutím. U paliva E85 byl povrch méně pokrytý důlkovou korozí a více pokrytý plošnou korozí po celém povrchu, než v případě paliva E60. Ocel v kontaminovaném absolutním etanolu byla místy pokrytá rozsáhlou důlkovou korozí, která přerůstala v tomto místě v korozi plošnou.

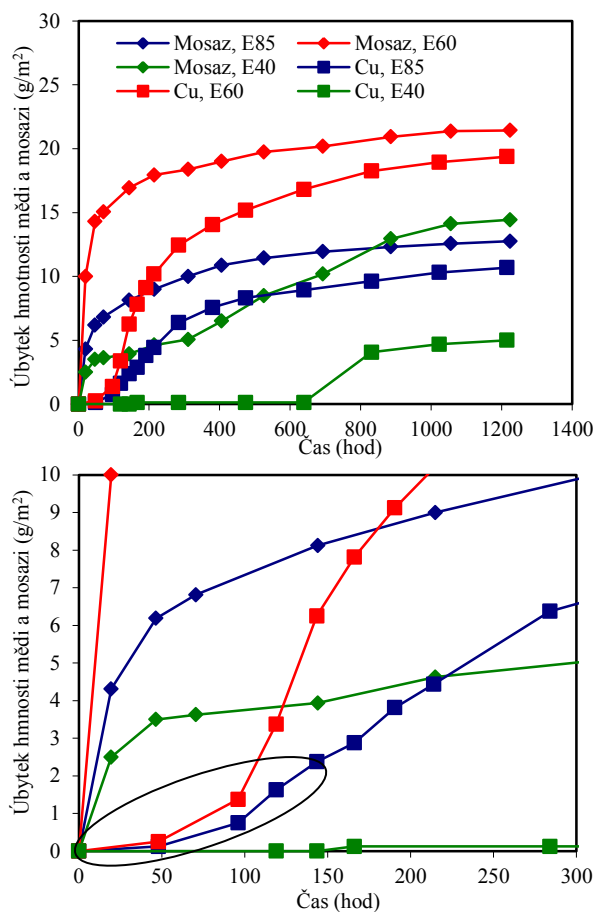
V dolní části obr. 9 jsou pak porovnány povrchy oceli, které byly testovány v palivu E60 a E85 kontaminovaném 3,4 % obj. a 6 % obj. vody obsahující stopy iontů. Z obrázku je patrné, že pokrytí povrchu oceli důlkovou a plošnou korozí klesá s obsahem vody a iontů v palivu. To také dokládá naměřená nižší korozní

rychlost oceli v palivech s obsahem vody 3,4 % obj. Vyšší korozní rychlost v kontaminovaném palivu E60, než v palivu E85, také dokládá vyšší pokrytí povrchu oceli důlkovou korozí po expozici v palivu E60.

3.2.3 Test paliv s obsahem 250 mg/kg peroxidů na mědi a mosazi

Peroxidy vytvářejí komplexy s mědí a napomáhají tak jejímu rozpouštění v palivu a korozi materiálů, které jí obsahují. Ač se tyto materiály v moderním palivovém systému nesmějí používat, byly zvoleny jako vhodný materiál k popisu koroze, vlivu peroxidů a obsahu etanolu v palivu.

Na obr. 10 jsou uvedeny výsledky a porovnány průběhy úbytku hmotnosti v závislosti na čase testovaných paliv E40, E60 a E85 s obsahem peroxidů 250 mg/kg, které byly testovány na mosazi a mědi. Jako v předešlém případě kontaminovaných paliv se ukázalo, že doba 1200 hod. k ustálení rovnováhy kov - palivo je dostačující i pro paliva s obsahem peroxidů 250 mg/kg. Nejvyšší počáteční úbytek hmotnosti byl zaznamenán u mosazi exponované v palivu E60. V čase 200 hodin od počátku experimentu koroze narůstala a následně se ustalovala do rovnovážného stavu.



Obr. 10: Časová závislost úbytku hmotnosti vztaženého k ploše vzorku mědi a mosazi při statickém ponorovém testu v palivu E40, E60 a E85 obsahující 250 mg/kg peroxidů. Graf dole – počáteční průběh experimentu

Další nejvyšší nárůst byl pozorován u paliva E60 testovaného na mědi. Z grafu závislosti hmotnostních úbytků na čase je patrné, že v systému měď - palivo E60 s obsahem 250 mg/kg peroxidů se korozní děj z počátku rozbíhal (100 hod.), během následujících 100 - 300 hod. rychlost koroze narůstala, až do ustálení rovnováhy kov - palivo. Tento průběh byl také pozorován u mědi testované v palivu E85.

Ze závislosti hmotnostních úbytků na čase u paliva E40 testovaného na mosazi vyplývá, že v systému mosaz - palivo rychlost koroze z počátku rostla (50 hod.), během následujících 50 - 900 hodin se pozvolna ustalovala až do rovnovážného stavu. U paliva E40 testovaného na mědi byla rychlost koroze po dobu 600 hod. velmi nízká, poté došlo k menšímu nárůstu korozní rychlosti, která se v krátkém časovém úseku ustálila. To lze vysvětlit počáteční pasivací kovu a nízkým obsahem etanolu v palivu, jehož obsah může zásadně ovlivnit rozpustnost mědi v palivu, jak dále také dokládají korozní rychlosti uvedené v tab. 3.

Tab. 3: Korozní rychlost mosazi a mědi v palivech obsahující 250 mg/kg peroxidů

Palivo	Korozní rychlost ($\mu\text{m}/\text{rok}$)	
	Mosaz	Měď
E40	12,0	4,0
E60	17,8	15,6
E85	10,6	8,6

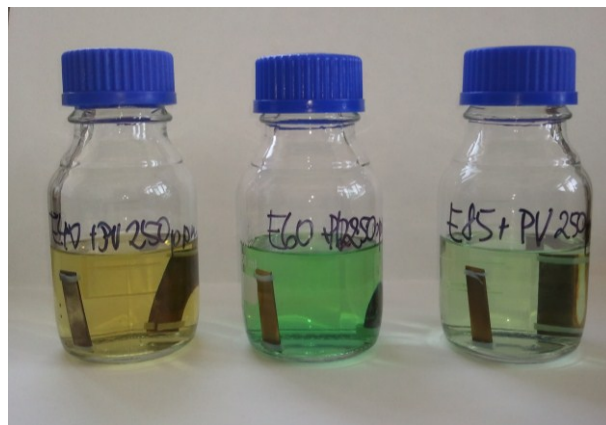
Nejvyšší úbytek byl naměřen v palivu E60 testovaného na mosazi, které také odpovídá nejvyšší korozní rychlost 17,8 $\mu\text{m}/\text{rok}$. Dalších vysokých hodnot bylo dosaženo na mosazi a mědi v palivu E85 a v případě paliva E40 testovaného na mosazi. Korozní rychlost mědi v palivu E40 vykazovala třetinovou hodnotu (4,0 $\mu\text{m}/\text{rok}$) oproti korozní rychlosti mosazi. Z výsledků uvedených v tab. 3 je také zřejmé, že na mosazi bylo při statickém testování dosaženo vyšších korozních rychlostí, než na mědi, což je opačný výsledek, než který byl získán při dynamickém testování za přítomnosti vzduchu v prostředí kontaminovaných paliv E60 a E85. Korozní rychlost s obsahem etanolu v palivu stoupala do obsahu 60 % obj. S dalším růstem obsahu alkoholu již korozní rychlost klesala podobně jako u modelových kontaminovaných paliv.

3.2.4 Porovnání vzhledu paliva a povrchu mědi a mosazi po ponorovém testu

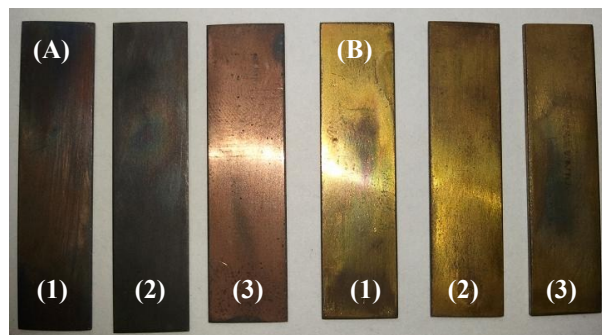
Korozní agresivitu paliva v závislosti na obsahu etanolu v přítomnosti peroxidů také dokládá obr. 11, na kterém jsou porovnány paliva s obsahem 40 – 85 % obj. etanolu při statickém testování na mědi. Z obr. 11 je vidět modrozelené zbarvení paliva E60 a E85, které je způsobeno rozpouštěním mědi a uvolňováním měďnatých iontů. U paliva E40 s obsahem peroxidů 250 mg/kg nedošlo k žádné výrazné změně. Oproti tomu v palivu

E60 s obsahem 250 mg/kg peroxidů byla změna od počátečního stavu nejvýraznější a podstatně intenzivnější než v případě paliva E85 s obsahem 250 mg/kg. V palivu E60 s obsahem 250 mg/kg bylo tedy v důsledku koroze rozpuštěno nejvíce měďnatých iontů. To také dokládají naměřené nejvyšší úbytky a korozní rychlost mědi v tomto palivu (viz tab. 3).

Povrch mosazi, který byl vystaven jednotlivým palivům při statickém testu, nevykazoval žádné výrazné barevné odstíny (viz obr. 12). V případě mědi byl pozorován nejtmaší odstín v palivu E60, kterému také odpovídá nejvyšší korozní rychlost.



Obr. 11: Zabarvení paliv E40 (vlevo), E60 (uprostřed), E85 (vpravo) obsahujících 250 mg/kg peroxidů testovaných na mědi



Obr. 12: Porovnání povrchu vzorků mědi (A) a mosazi (B), které byly vystaveny palivům obsahujících 250 mg/kg peroxidů při statickém ponorovém testu (1) – E40, (2) – E60, (3) – E85

Statický ponorový test na mědi a mosazi byl také proveden u modelových kontaminovaných paliv. V tomto případě nebyly naměřeny žádné významné úbytky, jako v případě dynamického testu za přítomnosti vzdušného kyslíku, nebo při statickém testu paliv obsahující 250 mg/kg peroxidů. Tento rozdíl může vypovídat o vlivu vznikajících a obsažených peroxidů v palivu na korozi mědi a jejích slitin. Statickým testem kontaminovaných paliv na hliníku nebyla prokázána žádná korozní aktivita.

4. Závěr

Motorové benzíny s vyšším obsahem bioetanolu významně ovlivňují korozi železných a neželezných kovů, které s nimi přicházejí do kontaktu. Nejvyšší korozní rychlost byla naměřena na oceli v kontaminovaných palivech E40 a E60 při dynamickém testu. Při statickém testu na oceli bylo dosaženo nejvyšších korozních rychlostí v palivech E60 a E100. Při dynamickém testu na mědi a mosazi byla naměřena nejvyšší korozní rychlost v kontaminovaném palivu E60. Korozní rychlost zde byla podstatně nižší, než v případě oceli. Nejnižší korozní rychlosti u oceli, mědi a mosazi byly při dynamickém testu naměřeny v palivech E10 a E100. Korozní rychlost hliníku byla ve všech případech neměřitelná, což je zřejmě způsobeno pasivací hliníku. Na hliníku byly pouze pozorovány povrchové změny v závislosti na obsahu etanolu, vody a anorganických iontů.

Vyšší číslo kyselosti a nižší peroxidové číslo bylo naměřeno u paliv, která byla testována na mědi a mosazi. Peroxidy mohou být hlavním korozním činitelem pro měď a mosaz. Je pravděpodobné, že s rostoucím obsahem peroxidů v palivu bude stoupat i korozní rychlost mědi a mosazi. Naopak je tomu u paliv, která byla testována na oceli a hliníku. Vznikající peroxidy se nespotebouvávají při korozi a dále se mohou oxidovat na kyselé látky, které jsou hlavním korozním činitelem pro ocel a hliník.

Dynamické a statické testy mohou být vhodnou metodou pro testování korozní aktivity lihobenzinových paliv a odolnosti kovových materiálů. Obě metody poskytují podobné výsledky. Dynamický test je podstatně méně časově náročný, ale náročnější na obsluhu a laboratorní zařízení v porovnání s jednoduchými ponorovými statickými testy.

Literatura

1. Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council on the use of biofuels for transport and proposal for a Council Directive – amending Directive 92/81/EEC with regard to the possibility of applying a reduced rate of excess duty on certain mineral oils containing biofuels and on biofuels, COM (2001) 547 final, Brusel, 7. 11. 2001.
2. Setting the Ethanol Limit in Petrol, An Issues Paper, Environment Australia, ISBN: 0 642 54804 8, 2002
3. A. Agarwal: Biofuels (alcohol and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines, Progress in Energy and Combustion Science 33, 2007, 233-271
4. Thshiteya R.M. a kol.: Properties of alcohol transportation fuels, Meridian Corporation, 1991
5. Reynolds R.E.: Fuel specifications and Fuel Property Issue and their Potencial impact on the use as transportation fuel, Phase III Project Deliverable Report, Downstream Alternatives Inc., 2002
6. Properties of alcohol transportation fuels, alcohol fuels reference work #1, U.S. Department of Energy

7. Pereira R.C.C., Pasa V.M.D.: Effect of monoolefins and diolefins on the stability of automotive gasoline, Fuel 2006;85:1860–5
8. Ohio university, USA, Thin channel corrosion flow cell: S. Nesic, A. Schubert, B. Brown, PCT, 29. 1. 2009, Patentový spis WO 2009/015318 A1
9. Exxonmobil research and engineering company, USA, Process for assessing inhibition of petroleum corrosion: S. Ch. Blum, G. Sartori, W. K. Robbins, L. M.-A. Monette, A. Vogel, M. S. Yeganeh, PCT, 24. 10. 2003, Patentový spis WO 2004/044094 A1
10. Avantium international B.V., Amsterdam (NL), Corrosion simulator and the correspondence method: G. J. M. Gruter, R. H. W. Moonen, J. P. De Jong, D. M. Knowles, PCT, 19. 3. 2008, Patentový spis WO2008/115050 A1
11. J. P. de Souza, O. R. Mattos, L. Sathler and H. Takenouti, Impedance measurements of corroding mild steel in an automotive fuel ethanol with and without inhibitor in a two and three electrode cell, 1987, Corrosion Science, Vol. 27, No. 21, pp. 1351-1364
12. ČSN 03 8452, Inhibitory koroze kovů a slitin v neutrálních vodných prostředích, 1989.

Summary

*Lukáš Matějovský, Petr Baroš, Milan Pospíšil,
Jan Macák, Petr Straka, Daniel Maxa
Institute of Chemical Technology, Prague*

Corrosion testing of ethanol-gasoline blends on steel, aluminium, copper and brass

Bioethanol is one of the possible alternatives of surrogate of classic motor gasoline. There are high demands on compatibility of fuel with construction materials connected with the use of mixed bio fuels. The material compatibility may be limiting factor for biofuels use. The mixtures of ethanol-gasoline E10, E40, E60, E85 and E100 containing water and trace amounts of chloride, sulphate, sulphuric acid and acetic acid were tested in a laboratory apparatus. The corrosion properties of the mixtures were tested on steel, copper, aluminium and brass in static and dynamic system metal - fuel. The corrosion rates were calculated from weight loss of metal samples.