

*А.Б. ГРИГОРОВ, К.В. ШЕВЧЕНКО, І.В. СІНКЕВИЧ*

### **ДОСЛІДЖЕННЯ КОРОЗІЙНОГО ВПЛИВУ НА МЕТАЛ ШИРОКОЇ ПАЛИВНОЇ ФРАКЦІЇ, ОТРИМАНОЇ З ВТОРИННОЇ ПОЛІМЕРНОЇ СИРОВИНИ**

Наведено дослідження корозійного впливу на метал (мідну пластину) широкої паливної фракції (ШПФ) - рідкого продукту термічної деградації вторинної сировини, виготовленої з поліетилену низького тиску (ПЕНТ) при температурах до 380°C та тиску 0,12-0,15 МПа. Визначення корозійного впливу на мідну пластину ШПФ здійснювалося у відповідності до стандарту ASTM D 130-10 при температурі 50°C впродовж 120 хвилин як для зневодненої проби ШПФ, так і у присутності 1% води. Встановлено, що мідні пластини, які перебували у ШПФ та ШПФ + 1% води при візуальній оцінці мали світло-оранжевий колір, близький до кольору вихідної пластини. Це, у свою чергу, свідчить про те, що досліджувані проби ШПФ витримали випробування, а корозійний вплив на мідну пластину можна віднести до легкого потьмяніння, клас 1.a. Також, разом з дослідженням у стандартних умовах визначався корозійний вплив на мідну пластину продуктів згоряння ШПФ при різних температурах при яких було встановлено, що в інтервалі температур 180-230°C поверхня мідної пластини набуває блідно-ліловий колір, а корозійний вплив на мідну пластину можна віднести до помірного потьмяніння, клас 2.b; при температурах 230-290°C поверхня мідної пластини вже має сріблястий колір, а корозійний вплив на мідну пластину відповідає помірному потьмянінню, клас 2.d. Отже, при впливі продуктів згоряння ШПФ на мідну пластину відбувається лише киснева корозія, що зумовлена присутністю кисню у зоні розташування мідної пластини та температурою продуктів згоряння. Таким чином, було зроблено висновок про відсутність корозійно-активних елементів у ШПФ, що робить її придатною для застосування як дешевого компонента моторних, пічних та котельних палив, поліпшуючого їх експлуатаційні властивості (наприклад, зниження вмісту сірки).

**Ключові слова:** широка паливна фракція, корозія, вторинна сировина, полімери, деградація, мідна пластина, продукти згоряння, корозійно-активні елементи, окислення.

*A. GRIGOROV, K. SHEVCHENKO, I. SINKEVICH*

### **INVESTIGATION OF CORROSIVE EFFECT ON METAL OF A BROAD FUEL FRACTION OBTAINED FROM SECONDARY POLYMER RAW MATERIAL**

A research of the corrosion effect on the metal (copper plate) of a broad fuel fraction (FPF) - a liquid product of thermal destruction of secondary raw materials made of low pressure polyethylene (LDPE) at temperatures up to 380 ° C and a pressure of 0,12-0,15 MPa. is conducted. Determination of the corrosion effect on the copper FFT plate was carried out in accordance with the standard ASTM D 130-10 at a temperature of 50 ° C for 120 minutes for both the dehydrated FFT sample and in the presence of 1% water. It was found that the copper plates, which were in the FFT and FFT + 1% water in the visual evaluation, had a light orange color, close to the color of the original plate. This, in turn, indicates that the investigated FFT samples have withstood the test, and the corrosive effect on the copper plate can be attributed to a slight fading, class 1.a. Also, together with the study under standard conditions, the corrosion effect on the copper plate of the products of combustion of FFT at different temperatures at which it was found that in the temperature range 180-230 ° C the surface of the copper plate becomes pale purple, and the corrosion effect on the copper plate can be attributed to moderate dimming, class 2.b; at temperatures of 230-290 ° the surface of the copper plate already has a silver color, and the corrosive effect on the copper plate corresponds to a moderate blackout, class 2.d. Therefore, when the combustion products of the FFT on the copper plate only oxygen corrosion occurs, which is due to the presence of oxygen in the area of the copper plate and the temperature of the combustion products. Thus, it was concluded that there is no corrosive elements in the FFT, which makes it suitable for use as a cheap component of motor, furnace and boiler fuels, improving their performance (e.g., reducing sulfur content).

**Keywords:** broad fuel fraction, corrosion, secondary raw materials, polymers, destruction, copper plate, combustion products, corrosion-active elements, oxidation.

**Постановка проблеми.** Основним пріоритетним напрямком Енергетичної стратегії України є підвищення конкурентоспроможності товарів вітчизняного виробництва, зокрема це стосується нафтопродуктів, що виробляються на підприємствах нафтопереробної галузі України [1]. Цього можна досягти поступовим збільшенням обсягів виробництва нафтопродуктів з одночасним зниженням їх собівартості, що в умовах жорсткого дефіциту нафтової сировини можливе реа-

лізувати лише за рахунок залучення вторинної сировини, зокрема твердих побутових відходів, представлених різними полімерами. При цьому, слід враховувати те, що практичне застосування продуктів, отриманих з такої специфічної сировини, передбачає всебічне дослідження їх властивостей, які повинні бути не гіршими ніж властивості продуктів, отриманих з нафтової сировини.

**Аналіз останніх джерел.** Зазначимо, що серед полімерних відходів, які сьогодні накопичуються на

© А.Б. Григоров, К.В. Шевченко, І.В. Сінкевич, 2020

різних полігонах і сміттєзвалищах України, наймасовішим є поліетилен низького та великого тиску (ПЕНТ та ПЕВТ), кількість якого складає понад 30% від загальної кількості вторинної полімерної сировини [2]. Зважаючи на його значну кількість та незначну вартість, його можна розглядати як найбільш перспективну сировину для переробки.

До числа основних технологій, які сьогодні досить успішно застосовуються при переробці вторинної полімерної сировини в компоненти різних видів палив, відноситься термічна деструкція [3-6].

**Метою роботи є:** дослідження корозійного впливу на метал (мідну пластину) широкої паливної фракції, отриманої з вторинної поліетиленової сировини.

Корозійний вплив на метал, зокрема мідну пластину, відноситься до числа найбільш важливих показників якості, моторних і пічних палив, визначення якого регламентовано нормативно-технічною документацією (ДСТУ, ТУ) на паливо. Від нього залежить надійна експлуатація трубопроводів, резервуарів та власне двигуна і апаратури паливної системи [7, 8]. Це, насамперед, пов'язане з вмістом у паливі корозійно-активних сполук сірки, хлору, органічних кислот

[9, 10]. Так, наприклад, товарні моторні та пічні палива у відповідності до вимог ДСТУ/ТУ повинні витримувати дослідження на мідній пластинці (відсутність або незначне зміння кольору мідної пластини). Але при компаундуванні нафтових палив з компонентами, отриманих з вторинної сировини, вміст сірки може збільшуватися, що зумовлює необхідність визначати корозійний вплив на мідну пластину для кожного нового компонента.

**Виклад основного матеріалу.** Для дослідження корозійного впливу на мідну пластину була обрана широка паливна фракція (ШПФ), отримана при проведенні термічної деструкції ПЕНТ в апараті реакторного типу, при температурі до 380°C та тиску у межах 0,12-0,15 МПа. Структурна схема отримання ШПФ, яка мала межі википання 90-360°C та безпосередньо або при її поділу на більш вузькі фракції, може бути використана як компонент моторних, пічних та котельних палив, наведено на рис. 1.

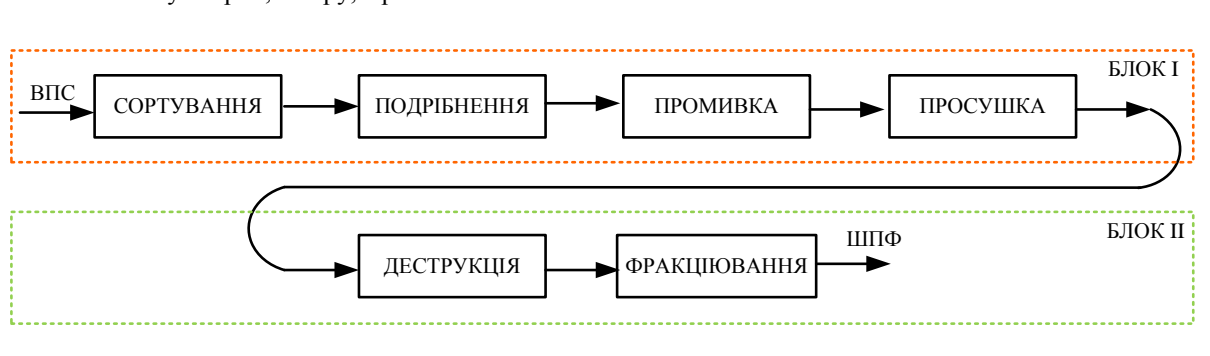


Рисунок 1 – Структурна схема отримання широкої паливної фракції (ШПФ)

За схемою, наведеною на рис. 1, усі технологічні операції можна поєднати до блоків, від яких в певній мірі залежать експлуатаційні властивості кінцевого продукту – ШПФ. Відомо, що у побутових виробках з ПЕНТ повністю відсутня сірка та хлор, що робить їх дуже цінною сировиною для виробництва компонентів палив. Але ці корозійно-активні сполуки можуть потрапляти до ВПС, що представлена ПЕНТ у вигляді забруднюючих домішок при тривалому зберіганні або на стадії сортування, де до ВПС, наприклад, потрапляють вироби з полівінілхлориду (ПВХ). Тому, для зниження корозійного впливу на метал блок технологічних стадій (I) є важливішим ніж блок технологічних стадій (II), від якого головним чином залежить масовий вихід цільового продукту та властивості, які визначають температурні межі його википання.

Визначення корозійного впливу на мідну пластину ШПФ, здійснювалося у відповідності до стандарту ASTM D 130-10 при температурі 50°C впродовж 120 хвилин. Дослідження проводилися як в зневодненій пробі ШПФ, так і у присутності 1% води. Це пов'язано з тим фактом, що присутність води, особливо при наявності у паливі органічних кислот, значно підсилює корозійні процеси [11]. Результати проведених досліджень у вигляді знімків мідних пластинок до та після витримання у ШПФ та ШПФ + 1% води, наведені на рис. 2.

Проведені дослідження показали (див. рис. 2), що мідні пластини, які перебували у ШПФ та ШПФ + 1% води при візуальній оцінці, мали світло-оранжевий колір, близький до кольору вихідної пластини. Тобто досліджувані проби ШПФ витримали ви-

пробування, а корозійний вплив на мідну пластину можна віднести до легкого потьмяніння, клас 1.a.

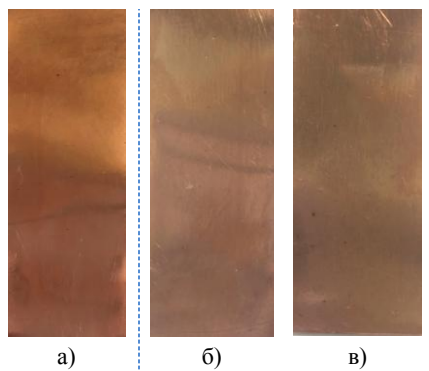


Рисунок 2 – Знімки мідних пластин:  
а) вихідна; б) після перебуванні у фракції;  
в) після перебуванні у фракції у присутності 1% мас. води

Відомо, що наявність незначної кількості корозійно-активних елементів, яка не викликає корозію мідної пластини при дослідженні рідкого палива в стандартних умовах, здатна викликати сильне корозійне руйнування металевих конструкцій систем очищення димових газів, знаходячись у продуктах згоряння палива. Причому, корозійний вплив корозійно-активних елементів значно підсилюється внаслідок високих температур та присутності водяних парів [12].

Тому, наступним етапом у дослідженні було визначення корозійного впливу на мідну пластинку продуктів згоряння ШПФ у лабораторній установці, схема якої наведено на рис. 3.

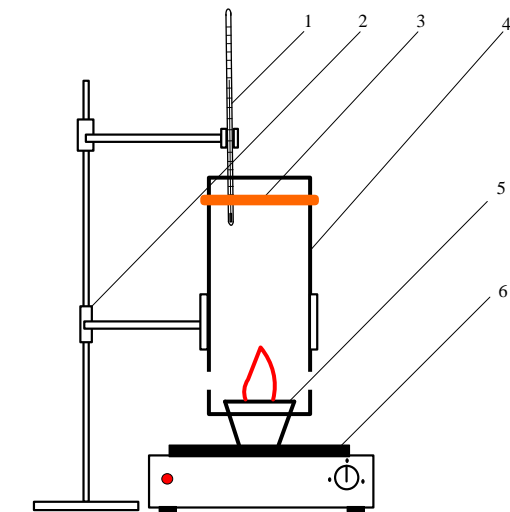
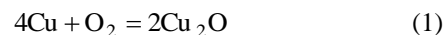


Рисунок 3 – Схема лабораторної установки, що застосовувалася для дослідження корозійного впливу продуктів згоряння:

1 – термометр; 2 – штатив; 3 – мідна пластинка; 4 – кварцова трубка; 5 – тигель; 6 – електрична плитка

Дослідження проводилося у наступний спосіб: у фарфоровий тигель (5), який розташовувався на електричній плитці (6), заливалося 30 см<sup>3</sup> ШПФ, після цього вмикали нагрів електричної плитці (6), а після прогріву проби до 100°C її підпалювали. Після цього, зверху на тигель опускалася перфорована з одного краю кварцова трубка (4), яка використовувалася для створення направленного потоку продуктів згоряння ШПФ. Перфорація забезпечувала доступ повітря у зону згоряння, тим самим підтримуючи процес. Зверху кварцової трубки на відстані 30 см від зони згоряння ШПФ, у спеціальних прорізах розташовувалася мідна пластинка (3). Для контролю температури продуктів згоряння біля мідної пластини використовувався термометр ТН-7 (1), який був закріплений як і кварцова трубка на штативі (2).

При проходженні продуктів згоряння ШПФ біля мідної пластинки відбувалося окиснення її поверхні за наступним механізмом [13]:



Цей процес протікає при нестачі кисню в зоні розташування мідної пластинки, яка виникає при русі продуктів згоряння ШПФ по кварцовій трубці.

При цьому, було встановлено, що в залежності від температури продуктів згоряння ШПФ відбувається зміна кольору мідної пластини (див. рис. 4). В інтервалі температур 180-230°C (див. рис. 4, б) поверхня мідної пластини набуває блідно-ліловий колір, а корозійний вплив на мідну пластину можна віднести до помірного потьмяніння, клас 2.b.

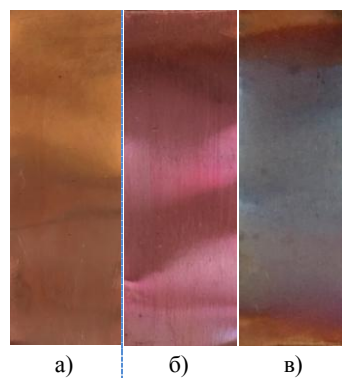


Рисунок 4 – Знімки мідних пластин: а) вихідна; б) після впливу продуктів згоряння при 180-230°C;  
в) після впливу продуктів згоряння при 230-290°C

Але в інтервалі температур 230-290°C (див. рис. 4, в) поверхня мідної пластини набуває сріблястий колір, а корозійний вплив на мідну пластину можна також віднести до помірного потьмяніння, клас 2.d.

Зважаючи на отримані результати, слід зауважити, що при впливі продуктів згоряння ШПФ на мідну пластину, відбувається лише киснева корозія, що зумовлена присутністю кисню у зоні розташування мідної пластини та температурою продуктів згоряння. Це, у свою чергу, свідчить про відсутність корозійно-активних елементів у ШПФ, отриманої з вторинної полімерної сировини, яка представлена виробами з ПЕНТ.

**Висновки.** Проведені дослідження показали, що ШПФ, отримана з вторинної полімерної сировини в стандартних умовах, витримує дослідження на мідній пластинці. Тобто, навіть у присутності 1% води при візуальній оцінці зумовлює лише легке потьмяніння мідної пластинки, що відповідає класу 1.a. При цьому, продукти згоряння ШПФ викликають помірне потьмяніння мідної пластинки, яке в залежності від їх температури відповідає класу 2.b (180-230°C) або класу 2.d (230-290°C).

Отримані результати свідчать про відсутність корозійно-активних елементів у ШПФ, а значить, за цим показником, вона може застосовуватися у якості компонентів моторних, пічних та котельних палив, що у свою чергу дозволить збільшити обсяги їх виробництва, поліпшити їх властивості (за рахунок зниження вмісту сірки) та знизити їх собівартість.

#### Список літератури

1. Енергетична стратегія України на період до 2035 року «Безпека, енергоефективність, конкурентоспроможність», схвалено розпорядженням Кабінету Міністрів України від 18 серпня 2017 р. № 605-р. – 66с.
2. Потенціал в отходах: анализ рынка полимеров ПЭ Украины. Официальный сайт компании Pro-Consulting : [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://pro-consulting.ua/pressroom/potencial-v-othodah-analiz-rynka-polimerov-pe-ukrainy>.
3. Ruban M. Investigation of Performance Analysis and Emission Characteristics of Waste Plastic Fuel / M. Ruban, S. Ramasubramanian, R. Pugazhenthii // *Materials Science and Engineering*. – 2017. - № 183. – pp. 1-7.
4. Ratnasari D.K. Catalytic pyrolysis of waste plastics using staged catalysis for production of gasoline range hydrocarbon oils / D.K. Ratnasari, M.A. Nahil, P.T. Williams // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. -2017. -№ 124. – pp. 631-637.
5. Miteva Karmina. Catalytic pyrolysis of waste plastic into liquid fuel. / Karmina Miteva, Slavčo Aleksovski, Gordana Bogoeva-Gaceva // *ZASTITA MATERIJALA*. – 2016. - №57. – pp. 600-604.
6. Grigorov A. Possibility of Producing Plastic Lubricants by Thermal Destruction of Solid Domestic Wastes [electronic resource] / Andrey Grigorov, Oleg Zelenskii, Alexey Sytnik, Ivan Nahliuk // *Petroleum & Coal journal*. – 2020. – Volume 62. – Issue 1. – pp. 195-199. – Access mode: [https://www.vurup.sk/wp-content/uploads/2020/03/PC-X-2019\\_Grigorov-220\\_rev1.pdf](https://www.vurup.sk/wp-content/uploads/2020/03/PC-X-2019_Grigorov-220_rev1.pdf)
7. A critical review on corrosion of compression ignition (CI) engine

- parts by biodiesel and biodiesel blends and its inhibition /B.Singha, JohnKorsta, Y.C.Sharmaa // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.- 2012. - Volume 16. - Issue 5. – pp. 3401-3408.
8. Ziółkowska Monika. Corrosiveness of fuels during storage processes [electronic resource] / Monika Ziółkowska, Dorota Wardzińska // *Intech Open*. - 2018. – Access mode: <https://www.intechopen.com/books/storage-stability-of-fuels/corrosiveness-of-fuels-during-storage-processes>
9. Тимохова О.М. Влияние сернистых соединений топлива на коррозионный износ деталей машин / О.М. Тимохова, Р.С. Тимохов // *Воронежский научно-технический вестник*. - 2014. - № 3.- С. 122–126.
10. Бердникова Г.Г. Влияние хлорид-ионов на коррозионную стойкость нержавеющей хромоникелевой стали в разбавленных сернокислых растворах / Г.Г. Бердникова, М.П. Михеева // *Вестник ТГУ*. – 2014. - Т.19. - Вып.1. – С. 149-152.
11. Яновский Л.С. Основы химмотологии : [учебник] /Л.С. Яновский, А.А. Харин, В.И. Бабкин. – М.- Берлин: Директ-Медия, 2016. – 482с.
12. Филиппчук А.Н. Высокотемпературная коррозия при сжигании водомазутной эмульсии / А. Н.Филиппчук // *Инженерні науки*. – 2016. - № 1 (14). – С. 262-273.
13. Румянцева, В.Е. Процессы коррозионной деструкции и защиты металлов: [учебное пособие] / В.Е. Румянцева. – Иваново: ИВГПУ, 2016. – 156 с

#### References (transliterated)

1. Enerhetychna stratehiya Ukrainy na period do 2035 roku «Bezpeka, enerhoefektyvnist, konkurentospromozhnist», skhvaleno rozporядzhennyam Kabinetu Ministriv Ukrainy vid 18 serpnia 2017 r. № 605-r. – 66s.
2. Potentsial v otkhodakh: analiz rynku polimerov PE Ukrainy. Ofitsial'nyy sayt kompanii Pro-Consulting : [Elektronnyy resurs]. Rezhim dostupa: <https://pro-consulting.ua/pressroom/potencial-v-othodah-analiz-rynka-polimerov-pe-ukrainy>.
3. Ruban M. Investigation of Performance Analysis and Emission Characteristics of Waste Plastic Fuel / M. Ruban, S. Ramasubramanian, R. Pugazhenthii // *Materials Science and Engineering*. – 2017. - № 183. – pp. 1-7.
4. Ratnasari D.K. Catalytic pyrolysis of waste plastics using staged catalysis for production of gasoline range hydrocarbon oils / D.K. Ratnasari, M.A. Nahil, P.T. Williams // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. -2017. -№ 124. – pp. 631-637.
5. Miteva Karmina. Catalytic pyrolysis of waste plastic into liquid fuel. / Karmina Miteva, Slavčo Aleksovski, Gordana Bogoeva-Gaceva // *ZASTITA MATERIJALA*. – 2016. - №57. – pp. 600-604.
6. Grigorov A. Possibility of Producing Plastic Lubricants by Thermal Destruction of Solid Domestic Wastes [electronic resource] / Andrey Grigorov, Oleg Zelenskii, Alexey Sytnik, Ivan Nahliuk // *Petroleum & Coal journal*. – 2020. – Volume 62. – Issue 1. – pp. 195-199. – Access mode: [https://www.vurup.sk/wp-content/uploads/2020/03/PC-X-2019\\_Grigorov-220\\_rev1.pdf](https://www.vurup.sk/wp-content/uploads/2020/03/PC-X-2019_Grigorov-220_rev1.pdf)
7. A critical review on corrosion of compression ignition (CI) engine parts by biodiesel and biodiesel blends and its inhibition /B.Singha, JohnKorsta, Y.C.Sharmaa // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.- 2012. - Volume 16. - Issue 5. – pp. 3401-3408.
8. Ziółkowska Monika. Corrosiveness of fuels during storage processes [electronic resource] / Monika Ziółkowska, Dorota Wardzińska // *Intech Open*. - 2018. – Access mode: <https://www.intechopen.com/books/storage-stability-of-fuels/corrosiveness-of-fuels-during-storage-processes>
9. Utilization of waste plastic in asphaltting of roads [electronic resource] / A.

- Gawande, G.S. Zamre, V.C. Renge etc.// Sci. Revs. Chem. Commun. – 2012. - № 2(2). – P. 147-157. – Access mode: <https://www.tsijournals.com/articles/utilization-of-waste-plastic-in-asphalting-of-roads.pdf>.
9. Timokhova O.M. Vliyaniye sernistykh soyedineniy topliva na korrozionnyy iznos detaley mashin / O.M. Timokhova, R.S. Timokhov //Voronezhskiy nauchno-tehnicheskyy vestnik. - 2014. - № 3.- S. 122–126.
10. Berdnikova G.G. Vliyaniye khlorid-ionov na korrozionnyuyu stoykost' nerzhavayushchey khromonikevoy stali v razbavlennykh sernokislykh rastvorakh / G.G. Berdnikova, M.P. Mikheyeva // Vestnik TGU. – 2014. - T.19. - Vyp.1. – S. 149-152.
11. Yanovskiy L.S. Osnovy khimnotologii : [uchebnik] /L.S. Yanovskiy, A.A. Kharin, V.I. Babkin. – M.- Berlin: Direkt-Mediya, 2016. – 482s.
12. Filipshchuk A.N. Vysokotemperaturnaya korroziya pri szhiganiy vodomazutnoy emul'sii / A. N.Filipshchuk // Інженерні науки. – 2016. - № 1 (14). – S. 262-273.
13. Rumyantseva, V.Ye. Protsessy korrozionnoy destrukttsii i zashchity metallov: [uchebnoye posobiye] / V.Ye. Rumyantseva. – Ivanovo: IVGPU, 2016. – 156 s.

Надійшло (received) 24.09.2020

### **Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors**

**Григоров Андрій Борисович, (Григоров Андрей Борисович, Grigorov Andriy Borysovych)** – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри технологія переробки нафти, газу та твердого палива; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5370-7016>; e-mail: [grigorovandrey@ukr.net](mailto:grigorovandrey@ukr.net)

**Шевченко Кирил Володимирович (Шевченко Кирил Владимирович, Shevchenko Kyryl Volodymyrovych)** – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», аспірант; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4819-4663>; e-mail: [drekstar2007@gmail.com](mailto:drekstar2007@gmail.com).

**Сінкевич Ірина Валеріївна (Сенкевич Ирина Валериевна, Sinkevich Irina Valeriivna)** – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», доцент кафедри технологія переробки нафти, газу та твердого палива; м. Харків, Україна; ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6089-0266>; e-mail: [ivsaaam@gmail.com](mailto:ivsaaam@gmail.com).